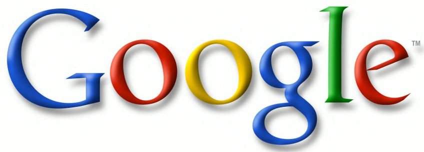
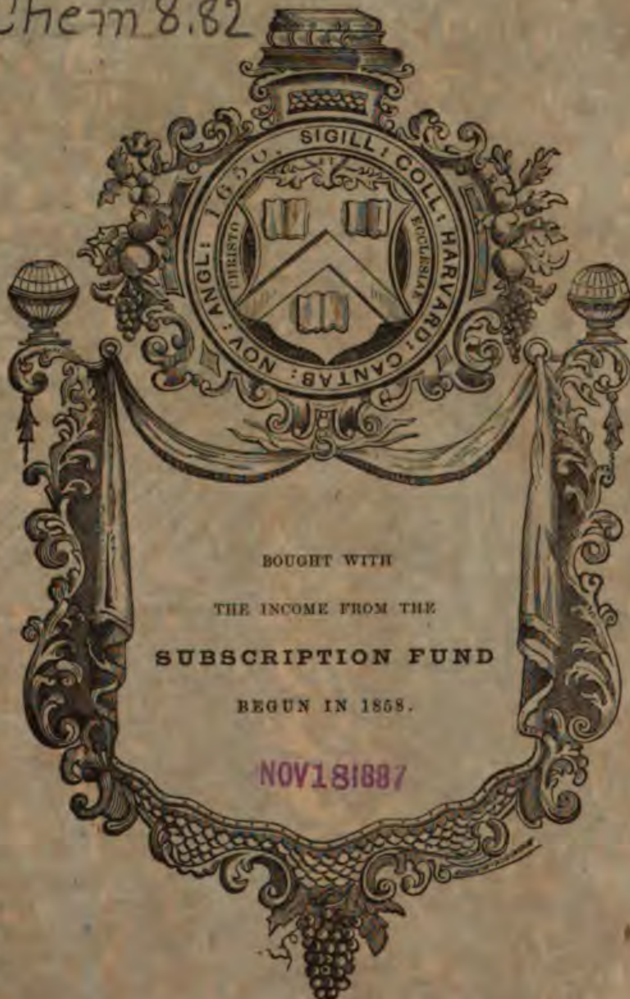
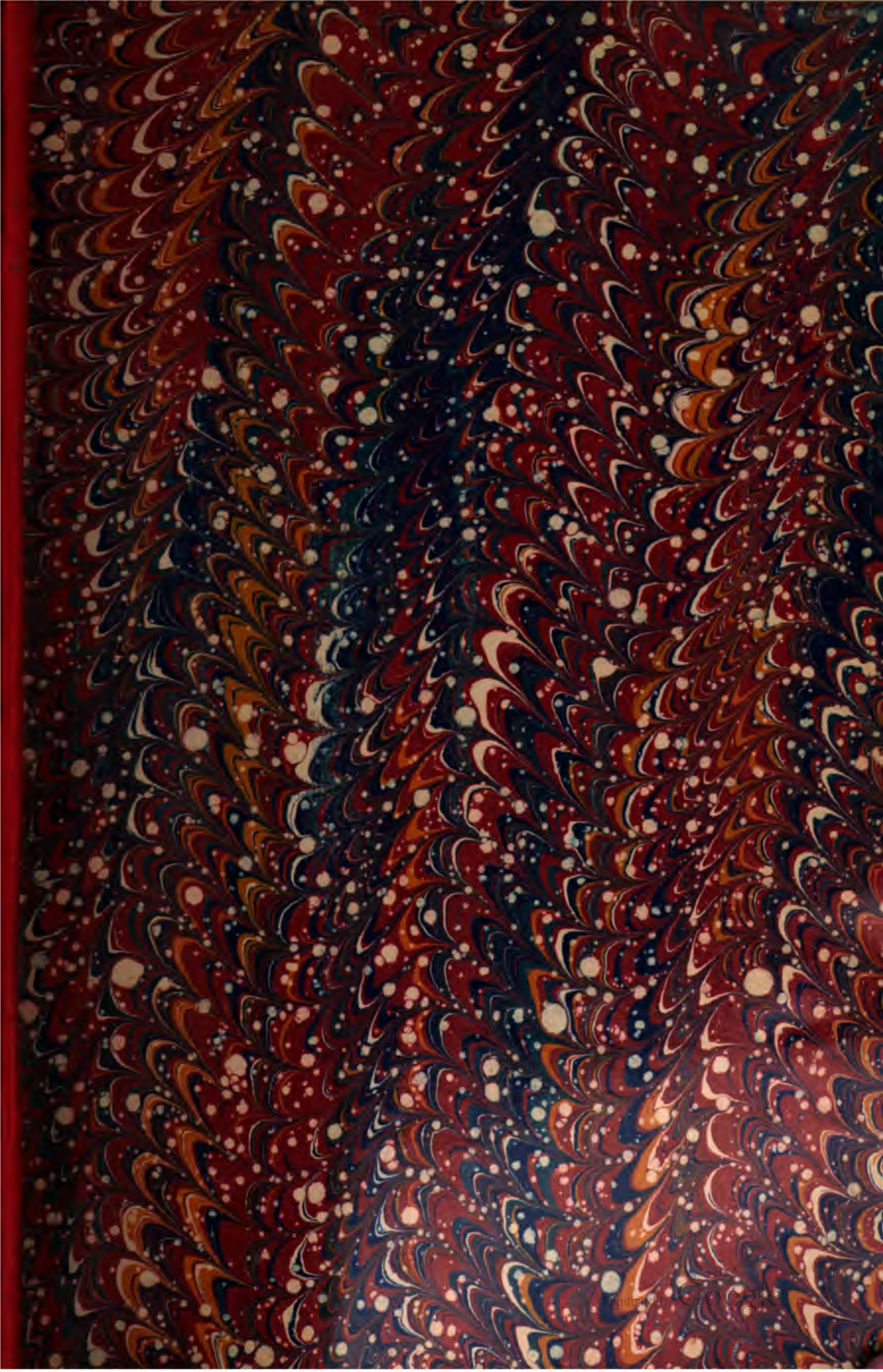



SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO
ECCLESIAE



ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1887.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

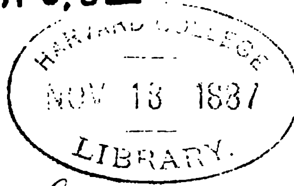
DR. BEREND-KIEL, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. v. RICHTER-BRESLAU, DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, DR. STOEHR-KIEL, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN.

MIT HOLZSCHNITTEN.

FÜNFTER BAND.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1887.


HARVARD COLLEGE
NOV 13 1887
LIBRARY.

Harnsäuregruppe.*) Die in diesem Artikel zu behandelnden Verbindungen die Harnsäure mit ihren Abkömmlingen und einigen anderen, ihr nahestehenden

---

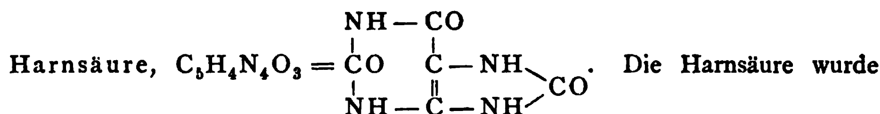
*) 1) SCHEELE, Opuscula II, pag. 73. 2) BERGMAN, Kleine physik. u. chym. Werke (Frankfurt 1788) IV, pag. 495. 3) PEARSON, SCHERER's Journ. Chem. 1, pag. 48. 4) FOURCROY, Ann. chim. phys. (1) 16, pag. 116; 27, pag. 225. 5) LIEBIG, Ann. 10, pag. 47. 6) WÖHLER u. LIEBIG, Ann. 26, pag. 241. 7) SCHLIEPER, Ann. 55, pag. 251. 8) Ders., Ann. 56, pag. 1. 9) Ders., Ann. 67, pag. 214. 10) BAEYER, Ann. 127, pag. 1. 11) Ders., Ann. 127, pag. 199. 12) Ders., Ann. 130, pag. 129. 13) Ders., Ann. 131, pag. 291. 14) Ders., Ann. 135, pag. 312. 15) E. FISCHER, Ber. 1884, pag. 1776. 16) GARROD, Proc. Roy. Soc. 35, pag. 63 (1883). 17) WÖHLER, Ann. 70, pag. 229. 18) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (3), 29 pag. 472. 19) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ebend. (1) 56, pag. 258. 20) WOLLASTON, Ebend. (1) 76, pag. 31. 21) REICHARDT, Arch. Pharm. (3) 6, pag. 323. 22) PROUT, THOMSEN's Ann. 5, pag. 413; 15, pag. 471. 23) DAVY, Journ. de Phys. 88, pag. 256. 24) LEHMANN, Journ. pr. Chem. 1, pag. 198. 25) MARCHAND, Ebend. 35, pag. 244. 26) SCHOLZ, GILBERT's Ann. 43, pag. 83. 27) MEISSNER, Zeitschr. f. rat. Med. (3) 31, pag. 148. 28) GARROD, Jahresber. 1849, pag. 529. 29) GORUP-BESANEZ, Ann. 98, pag. 1. 30) CLOËTTA, Ann. 99, pag. 289. 31) SCHERER, N. Jahrb. Pharm. 7, pag. 306. 32) MÜLLER, Ann. 103, pag. 131; 115, pag. 361. 33) LIEBIG, Ann. 70, pag. 343. 34) GRIFFITHS, Chem. news 51, pag. 121. 35) BOUCHERON, Compt. rend. 93, pag. 391. 36) HERAPATH, Pharm. Centralbl. 1848, pag. 941. 37) H. RANKE, Beob. über d. Ausscheidung der Harnsäure bei Menschen, München 1858. 38) NEUBAUER u. VOGEL, Anl. zur Analyse des Harns, 8. Aufl., pag. 32, 537. 39) J. RANKE, Grundzüge d. Physiol. d. Menschen, Leipzig 1880. 40) BENEKE, Grundlinien d. Pathol. des Stoffwechsels, Berlin 1874. 41) VOIT u. HOFMANN, Sitzungsber. d. Münchener Akad. d. Wiss. 1867, Bd. II, pag. 279. 42) WÖHLER u. FRERICHS, Ann. 65, pag. 335. 43) NEUBAUER, Ann. 99, pag. 206. 44) ZABELIN, Ann. Supp. 2, pag. 326, 45) MEYER u. JAFFÉ, Ber. 1877, pag. 1930. 46) HORBACZEWSKI, Ber. 1882, pag. 2678. 47) Ders., Ber. 1885 (Ref.), pag. 443. 48) DELFFS, POGG. Ann. 81, pag. 311. 49) ARPPE, Ann. 87, pag. 237. 50) BROOMANN, Rép. de chim. appl. I, pag. 79. 51) BENSCH, Ann. 54, pag. 190. 52) Ders., Ann. 58, pag. 266. 53) LÖWE, Journ. pr. Chem. 96, pag. 408. 54) BIBRA. Ann. 53, pag. 111. 55) BÖTTGER, BRANDES' Arch. 9, pag. 132. 56) BRACONNOT, Ann. chim. phys. 17, pag. 392. 57) GÖSSMANN, Ann. 93, pag. 373. 58) GIBBS, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 729. 59) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 93, pag. 90. 60) FRITZSCHE, Ann. 28, pag. 332. 61) DRYGIN, Jahresber. 1864, pag. 629. 62) FUNKE, Atlas d. physiol. Chem.; ROBIN et VERDEIL, Traité de chim. anat. et physiol. Atlas; ULTZMANN u. HOFMANN, Atlas der physiol. u. pathol. Harnsedimente. 63) FRITZSCHE, Ann. 32, pag. 315. 64) BENSCH, Ann. 54, pag. 191. 65) COLASANTI, Zeitschr. analyt. Chem. 1883, pag. 625. 66) JAHNS, Arch. Pharm. (3) 2, pag. 511. 67) LIPOWITZ, Ann. 38, pag. 348. 68) SCHRÖDER, Ber. 1880, pag. 1072. 69) FRITZSCHE, Ann. 28, pag. 332. 70) DESSAIGNES, Jahresber. 1854, pag. 469. 71) LÖWE, Journ. pr. Chem. 97, pag. 108. 72) FRANKLAND, Chem. Centralbl. 1867, pag. 774. 73) STOHMANN, Journ. pr.

Körpern, wie Xanthin, Caffeïn u. s. w., sind im Allgemeinen als Harnstoffderivate (Ureïde resp. Diureïde) von Dicarbonsäuren zu betrachten.

Chem. (2) 31, pag. 285. 74) PROUT, Ann. chim. phys. 11, pag. 48 (1818). 75) SCHIFF, Ann. 109, pag. 65. 76) STÄDELER, Journ. pr. Chem. 73, pag. 51. 77) HEINTZ, Ebend. 40, pag. 319. 78) Ders., Zeitschr. analyt. Chem. 1864, pag. 117. 79) ZABELIN, Ebend. 1863, pag. 456. 80) HARCOURT, Jahresber. 1869, pag. 976. 81) SCHWANERT, Ann. 163, pag. 153. 82) SALKOWSKI, Zeitschr. analyt. Chem. 1872, pag. 356. 83) Ders., Ebend. 1871, pag. 249. 84) Ders., Ebend. 1872, pag. 234. 85) MALY, Ann. 165, pag. 315. 86) LUDWIG, Zeitschr. analyt. Ch. 1882, pag. 148. 87) Ders., Ebend. 1885, pag. 638. 88) SALKOWSKI, Ebend. 1885, pag. 637. 89) FOKKER, Ebend. 1875, pag. 206. 90) SALKOWSKI, Ebend. 1877, pag. 371. 91) BABO u. MEISSNER, Journ. pr. Chem. 74, pag. 120. 92) WÖHLER, POGG. Ann. 15, pag. 529, 626. 93) Ders., Ann. 103, pag. 117. 94) HLASIWETZ, Ann. 103, pag. 200. 95) Ders., Ann. 107, pag. 250. 96) MAGNIER DE LA SOURCE, Bull. soc. chim. (2) 23, pag. 483. 97) STÄDELER, Ann. 78, pag. 286. 98) STRECKER, Ann. 146, pag. 142. 99) SCHULTZEN u. FILEHNE, Ber. 1868, pag. 150. 100) STRECKER, Ann. 155, pag. 177. 101) MEDICUS, Ann. 175, pag. 230. 102) MULDER, Ber. 1875, pag. 1291. 103) NENCKI, u. SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 498. 104) Dies., Ebend. 26, pag. 1. 105) GORUP-BESANEZ, Ann. 125, pag. 207. 106) Ders., Ann. 110, pag. 86. 107) LIPOWITZ, Ann. 38, pag. 356. 108) PELOUZE, Ann. 44, pag. 108. 109) WHEELER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 746. 110) LIEBIG, Ann. 5, pag. 288. 111) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 71, pag. 209. 112) SCHLIEPER, Ann. 67, pag. 214. 113) GREGORY, Ann. 33, pag. 334. 114) CLAUS u. EMDE, Ber. 1874, pag. 226. 115) LUBAVIN, Ber. 1870, pag. 303. 116) SCHIEL, Ann. 112, pag. 73. 117) FALCK, Jahresber. 1881, pag. 1199. 118) HARDY, Ann. 133, pag. 134. 119) WURTZ, Compt. rend. 77, pag. 1548. 120) MAGNIER, DE LA SOURCE, Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 56. 121) GIBBS, Ann. Suppl. 7, pag. 322; Ber. 1869, pag. 341. 122) SOKOLOFF, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 78. 123) E. FISCHER, Ber. 1884, pag. 328. 124) BERLIN, Journ. pr. Chem. 71, pag. 184. 125) BRÜCKE, Chem. Centralbl. 1858, pag. 705. 126) WORM-MÜLLER, Ebend. 1882, pag. 520. 127) FITTIG, Grundriss d. organ. Chem., 10. Aufl., pag. 309. 128) MEDICUS, Ber. 1876, pag. 1162. 129) MABERY u. HILL, Ber. 1878, pag. 1329. 130) BENSCH, Ann. 54, pag. 189. 131) ALLAN u. BENSCH, Ann. 65, pag. 181. 132) MALY, Journ. pr. Chem. 92, pag. 10. 133) BAUMGARTEN, Ann. 117, pag. 106. 134) SCHILLING, Ann. 122, pag. 241. 135) HILL, Ber. 1876, pag. 370, 1090. 136) ELDERHORST, Ann. 74, pag. 77. 137) MABERY u. HILL, Ber. 1880, pag. 739. 138) BAUMANN, Ber. 1874, pag. 1152. 139) MYLIUS, Ber. 1884, pag. 517. 140) MULDER, Ber. 1873, pag. 1010. 141) PONOMAREFF, Ber. 1878, pag. 2155. 142) MEDICUS, Ber. 1877, pag. 544. 143) BRUGNATELLI, Ann. chim. phys. 8, pag. 201. 144) LIEBIG, Ann. 121, pag. 80. 145) LANG, Zeitschr. analyt. Chem. 1867, pag. 294. 146) E. FISCHER, Ann. 215, pag. 253. 147) LIEBIG, Ann. 147, pag. 366. 148) LANG u. GRAILICH, Wien. akad. Ber. 27, pag. 180. 149) GMELIN, Handb. d. organ. Ch. 2, pag. 307. 150) WÖHLER u. LIEBIG, Ann. 38, pag. 357. 151) MURDOCH u. DÖBNER, Ber. 1876, pag. 1102. 152) GREGORY, Ann. 87, pag. 126. 153) BAUMERT, POGG. Ann. 110, pag. 93. 154) HEINTZ, Ebend. 111, pag. 436; 112, pag. 79. 155) OTTO, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 107. 156) WUTH, Ann. 108, pag. 41. 157) GREGORY, Journ. pr. Chem. 32, pag. 280. 158) FINCK, Ann. 132, pag. 303. 159) STRECKER, Ann. 113, pag. 47. 160) RÖSING u. SCHISCHKOFF, Ann. 106, pag. 255. 161) LIEBIG, Ann. 108, pag. 126. 162) STRECKER, Ann. 123, pag. 363. 163) SCHWARZENBACH, Jahresber. 1859, pag. 392. 164) DESSAIGNES, Jahresber. 1857, pag. 364. 165) E. FISCHER, Ber. 1882, pag. 453. 166) MALY u. ANDREASCH, Monatsh. Chem. 1882, pag. 92. 167) E. FISCHER, Ber. 1881, pag. 1905. 168) STÄDELER, Ann. 97, pag. 120. 169) BAEYER, Ann. 119, pag. 126. 170) HARDY, Ann. 133, pag. 134. 171) SALOMON, Ber. 1883, pag. 195. 172) GRIMAUX, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 418. 173) HLASIWETZ, Ann. 103, pag. 200. 174) WÖHLER, Ann. 103, pag. 117. 175) JACOBSEN u. EMMERLING, Ber. 1871, pag. 947. 176) CERESOLE, Ber. 1883, pag. 1133. 177) V. MEYER, Ber. 1883, pag. 2973. 178) GREGORY, Philos. Magaz. 24, pag. 188. 179) HLASIWETZ, Journ. pr. Chem. 69, pag. 100. 180) MULDER, Ber. 1873, pag. 1236. 181) Ders., Ber. 1874, pag. 1633. 182) ANDREASCH, Monatsh. Chem. 1882, pag. 428. 183) ROCHLEDER, Ann. 69, pag. 120; 71, pag. 1. 184) SCHMIDT,

Viele dieser Verbindungen sind wegen ihres Vorkommens im thierischen Organismus von hervorragendem physiologischem Interesse. Eine der wichtigsten und zugleich die am längsten bekannte ist die Harnsäure selbst.

u. PRESSLER, Ann. 217, pag. 305. 185) GERHARDT, Lehrb. org. Ch. 1, pag. 616. 186) FISCHER, u. REESE, Ann. 221, pag. 336. 187) ROCHLEDER, Ann. 73, pag. 56. 188) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Journ. pr. Chem. 63, pag. 129. 189) ANDREASCH, Monatsh. Chem. 1882, pag. 433. 190) BAEYER, Ann. 127, pag. 1. 191) Ders., Ann. 130, pag. 129. 192) MENSCHUTKIN, Ann. 182, pag. 70. 193) GRIMAUX, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 146. 194) BAEYER, Ann. 135, pag. 312. 195) NENCKI, Ber. 1872, pag. 886. 196) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 1881, pag. 1643. 197) MULDER, Ber. 1879, pag. 2309. 198) BAEYER, Ann. 127, pag. 199. 199) CERESOLE, Ber. 1883, pag. 1133. 200) V. MEYER u. MÜLLER, Ber. 1883, pag. 608. 201) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 1882, pag. 2844. 202) PROUT, Phil. Trans. 1818, pag. 420. 203) BEILSTEIN, Ann. 107, pag. 176. 204) GERHARDT, Lehrb. 1, pag. 578. 205) MULDER, Ber. 1881, pag. 1060. 206) GREGORY, Philos. Magaz. 24, pag. 187. 207) GRIMAUX, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 535. 208) TRZCINSKI, Ber. 1883, pag. 1057. 209) NENCKI, Ber. 1871, pag. 722. 210) Ders., Ber. 1872, pag. 45. 211) FINCK, Ann. 132, pag. 298. 212) MULDER, Ber. 1879, pag. 465. 213) THORNE, Chem. soc. Journ. 1881, Bd. I, pag. 543. 214) KODWEIS, POGG. Ann. 19, pag. 12. 215) FRITZSCHE, Ann. 29, pag. 331; 32, pag. 316. 216) LIEBIG, Ann. 33, pag. 120. 217) GMELIN, Handb. V, pag. 320. 218) DINGLER's polytechn. Journ. 132, pag. 54, 136; 144, pag. 68; 145, pag. 156; 146, pag. 236; 150, pag. 397; 151, pag. 207; 152, pag. 65; 153, pag. 212. 219) GERHARDT u. LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 175. 220) WHEELER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 746. 221) STRECKER, Ann. 118, pag. 151. 222) GRIMAUX, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 356. 223) Ders., Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 408. 224) PONOMAREFF, Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 97. 225) MENSCHUTKIN, Ann. 172, pag. 74. 226) MAGNIER, Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 56. 227) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 470. 228) VOM RATH, Ebend. 1860, pag. 326. 229) SCHABUS, Ebend. 1862, pag. 359. 230) BASAROW, Ber. 1872, pag. 477. 231) TOLLENS u. WAGNER, Ann. 166, pag. 321. 232) ANDREASCH, Ber. 1881, pag. 1447; Monatsh. Chem. 1881, pag. 276. 233) LIMPRICHT, Ann. 111, pag. 133. 234) RUDINSKAJA, Ber. 1885, Ref., pag. 609. 235) TOLLENS, Ann. 175, pag. 227. 236) HLASIWETZ, Journ. pr. Chem. 69, pag. 100. 237) LOSCHMIDT, Jahresber. 1865, pag. 658. 238) GRIMAUX, Bull. soc. chim. (2) 32, pag. 120. 239) PONOMAREFF, Ber. 1885, pag. 981. 240) DESSAIGNES, Ann. 97, pag. 342. 241) MALY u. HINTEREGGER, Ber. 1881, pag. 723, 893. 242) STENHOUSE, Ann. 45, pag. 371; 46, pag. 229. 243) ROCHLEDER, Ann. 73, pag. 57. 244) MENSCHUTKIN, Ann. 178, pag. 202. 245) CALM, Ber. 1879, pag. 624. 246) ANDREASCH, Monatsh. Chem. 1882, pag. 436. 247) HLASIWETZ, Ann. 103, pag. 200. 248) HOFMANN, Chem. Centralbl. 1861, pag. 734. 249) Ders., Ber. 1870, pag. 763. 250) Ders., Ber. 1869, pag. 688. 251) BERGER, Ber. 1879, pag. 1856. 252) LANDGREBE, Ber. 1877, pag. 1590. 253) HENRY, Ber. 1871, pag. 644. 254) SCHUNCK, Journ. pr. Chem. 100, pag. 125. 255) WAAGE, Ann. 118, pag. 301. 256) GRIMAUX, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 157. 257) SALOMON, Ber. 1876, pag. 374. 258) CARSTANJEN, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 143. 259) SCHISCHKOFF u. RÖSING, Ann. 106, pag. 255. 260) LAURENT u. GERHARDT, Ann. 68, pag. 15. 261) VAUQUELIN, Ann. de chim. 33, pag. 279. 262) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. 17, pag. 300. 263) WÖHLER, Ann. 70, pag. 229. 264) SALKOWSKI, Ber. 1878, pag. 500. 265) MEISSNER, Zeitschr. f. rat. Med. (3) 31, pag. 283. 266) FRERICHS u. STÄDELER, Arch. f. Anat. Physiol. 1854, pag. 393. 267) SALKOWSKI, Ber. 1876, pag. 719. 268) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 145. 269) GORUP-BESANEZ, Ann. 110, pag. 94. 270) SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem. 9, pag. 425, 427. 271) CLAUS, Ber. 1874, pag. 226. 272) MICHAEL, Jahresber. 1883, pag. 497. 273) DAUBER, Ann. 71, pag. 68. 274) KEFERSTEIN, POGG. Ann. 99, pag. 275. 275) GRÜNLING, Jahresber. 1883, pag. 498. 276) SOCOLOFF, Ann. 80, pag. 114. 277) MULDER, Ann. 159, pag. 349. 278) VAN EMBDEN, Ann. 167, pag. 39. 279) BAEYER, Ann. 117, pag. 178. 280) RHEINECK, Ann. 134, pag. 219. 281) PELOUZE, Ann. 44, pag. 107. 282) PONOMAREFF, Ber. 1878, pag. 2155; Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 70. 283) MEDICUS, Ber. 1877, pag. 544. 284) WÖHLER, Ann. 88, pag. 100. 285) SCHIFF, Ber. 1877, pag. 773. 286) LIMPRICHT, Ann. 88, pag. 94. 287) BAEYER,



Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$ = $\begin{matrix} NH - CO \\ CO \quad C - NH \\ NH - C - NH \end{matrix} > CO$. Die Harnsäure wurde zuerst als Hauptbestandtheil von Blasensteinen 1776 von SCHEELE (1) und fast

---

Ann. 136, pag. 276. 288) KRUKENBERG u. WAGNER, Ber. 1885 (Ref.), pag. 641. 289) MALERBA, Gazz. chim. ital. 1885, pag. 531. 290) STRECKER, Ann. 108, pag. 141. 291) RHEINECK, Ann. 131, pag. 121. 292) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem. 6, pag. 422. 293) STRECKER, Ann. 108, pag. 129. 294) E. FISCHER, Ber. 1882, pag. 453. 295) MARCET, Essay on the chemical history etc. of calculous disordres. London 1817, pag. 95. 296) WÖHLER u. LIEBIG, Ann. 26, pag. 340. 297) STÄDELER, Ann. 111, pag. 28. 298) GMELIN, Handb. org. Chem. II, pag. 514. 299) LEBON, Chem. Centralbl. 1871, pag. 519. 300) SCHERER, Ann. 107, pag. 314. 301) BENCE JONES, Chem. Centralbl. 1862, pag. 752. 302) DÜRR, Ann. 134, pag. 45. 303) BAGINSKY, Zeitschr. physiol. Chem. 8, pag. 395. 304) WEISKE, Zeitschr. f. Biol. 11, pag. 254. 305) JACOBSEN, Ann. 157, pag. 227. 306) SCHERER, Ann. 112, pag. 257. 307) STÄDELER, Ann. 116, pag. 102. 308) ALMÉN, Jahresber. 1862, pag. 534. 309) PHIPSON, Compt. rend. 79, pag. 1273. 310) Ders., Chem. Centralbl. 1863, pag. 255. 311) SALOMON, Zeitschr. physiol. Chem. 2, pag. 65. 312) SCHÜTZENBERGER, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 204. 313) SALOMON, Ber. 1881, pag. 2696. 314) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 337. 315) KAYSER, Repert. analyt. Chem. 1, pag. 290 316) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem. 6, pag. 422. 317) NEUBAUER, Zeitschr. analyt. Chem. 1868, pag. 233. 318) Ders., Ebend. 1867, pag. 33. 319) GAUTIER, Compt. rend. 98, pag. 1523. 320) SCHMIDT, Ann. 217, pag. 308. 321) NENCKI und SIEBER, PFLÜGER's Archiv 31, pag. 319. 322) PECILE, Ann. 183, pag. 142. 323) NÄGELI und LÖW, Ann. 193, pag. 347. 324) SCHERER, Ann. 73, pag. 328. 325) Ders., Chem. Centralbl. 1857, pag. 713. 326) STRECKER, Ann. 102, pag. 204. 327) Ders., Ann. 108, pag. 129. 328) SCHERER, Jahresber. 1851, pag. 592. 329) GERHARDT, Ebend., pag. 593. 330) SCHERER, N. Jahrb. Pharm. 7, pag. 306. 331) BENCE JONES, Chem. Centralbl. 1868, pag. 847. 332) KRAUSE und SALOMON, Ber. 1879, pag. 95. 333) CHITTENDEN, Chem. Centralbl. 1880, pag. 372. 334) SALOMON, Ber. 1880, pag. 1160. 335) WEIDEL, Ann. 158, pag. 353. 336) KOSSEL, Ber. 1885, pag. 1928. 337) SCHERER, Ann. 107, pag. 314. 338) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem. 3, pag. 284. 339) Ders., Ebend. 4, pag. 292. 340) Ders., Ebend. 5, pag. 152. 341) Ders., Ebend. 5, pag. 267. 342) PICCARD, Ber. 1874, pag. 1714. 343) WEIDEL, Ann. 158, pag. 365. 344) WOSKRESENSKY, Ann. 41, pag. 125. 345) GLASSON, Ann. 61, pag. 335. 346) BLEY, Pharm. Centralbl. 1842, pag. 303. 347) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend. 94, pag. 802. 348) SCHMIDT, Ann. 217, pag. 306. 349) SCHMIDT u. PRESSLER, Ann. 217, pag. 287. 350) MITSCHERLICH, Jahresber. 1859, pag. 593. 351) WOLFRAM, DINGLER's polyt. Journ. 230, pag. 240. 352) DONKER, TREUMANN und DRAGENDORFF, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 1. 353) WOLFRAM, Zeitschr. analyt. Chem. 1879, pag. 346. 454) MUTER, Jahresber. 1879, pag. 919. 355) TROJANOWSKI, DINGLER's polyt. Journ. 223, pag. 650. 356) KELLER, Ann. 92, pag. 71. 357) TREUMANN, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 5. 358) E. FISCHER, Ber. 1882, pag. 29. 359) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Wien. akad. Ber. 1850. März. pag. 266. 360) MALY u. ANDREASCH, Monatsh. Chem. 1883, pag. 369. 361) SCHMIDT, Ann. 217, pag. 270. 362) E. FISCHER, Ber. 1881, pag. 637. 363) JÖRGENSEN, Ber. 1869, pag. 463. 364) GMELIN, Handb. org. Chem. III, pag. 581. 365) RUNGE, Materialien zur Phytologie, pag. 146 (1820); SCHWEIGG. Journ. 31, pag. 208. 366) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. de Pharm. (2) 12, pag. 229. 367) ROBIQUET, Dictionn. technol. art. »café«. 368) OUDRY, Nouv. biblioth. méd. März 1827. 369) BERZELIUS, Lehrb. 3. Aufl. VII, pag. 492. 370) JOBST, Ann. 25, pag. 63. 371) MULDER, Ann. 28, pag. 314. 372) PFAFF u. LIEBIG, Ann. 1, pag. 17. 373) WÖHLER, Ann. 1, pag. 19. 374) STENHOUSE, Ann. 89, pag. 244. 375) VAN DEN CORPUT, Ann. 93, pag. 127. 376) STENHOUSE, Ann. 45, pag. 368. 377) Ders., Ann. 46, pag. 228. 378) MARTIUS, Ann. 36, pag. 93. 379) BERTHEMOT u. DECHASTELUS, Ann. 36, pag. 90. 380) ATTFIELD, Jahresber. 1865, pag. 632. 381) SCHORLEMMER, Chem. news 48, pag. 224. 382) NICHOLSON, Ann. 62, pag. 71. 383) GROSSCHOPFF, Arch. Pharm. (2) 128, pag. 206. 384) PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 129. 385) HEIJNSIUS,

gleichzeitig von BERGMAN (2) beobachtet und anfangs als »Blasensteinsäure« *(Acide bézoardique, Acide lithique)* bezeichnet.

PEARSON (3) schlug den Namen »*uric oxide*« vor. FOURCROY (4) nannte die Säure zuerst »*acide urique*«. LIEBIG (5) ermittelte 1835 die Zusammensetzung. Die erste eingehende Untersuchung der Harnsäure und ihrer Derivate wurde 1838 von WÖHLER und LIEBIG (6) ausgeführt. Umfangreiche Arbeiten von SCHLIEPER (7—9) und namentlich von BAEYER (10—14) lehrten weitere, sehr zahlreiche Derivate der Harnsäure kennen. Die Frage nach der Constitution der Harnsäure selbst wurde erst 1884 von E. FISCHER (15) zum Abschluss gebracht.

Vorkommen. Die Harnsäure ist als Produkt des regressiven Stoffwechsels in dem Harn der meisten höher organisirten Thiere vorhanden. Von einem gesunden, erwachsenen Menschen werden täglich im Durchschnitt etwa 0·5 Grm. der Säure durch den Harn ausgeschieden; ihre Menge tritt hier also, wie bei allen fleischfressenden Säugethieren gegen die des ausgeschiedenen Harnstoffs weit zurück. Der hippursäurehaltige Harn der pflanzenfressenden Säugethiere enthält gewöhnlich keine Harnsäure; mitunter finden sich aber kleine Mengen darin vor, und bei jungen Thieren scheint dies die Regel zu sein (16, 17). In sehr viel grösserer Menge als im Säugethierharn ist die Harnsäure im Harn resp. den Excrementen der Vögel, der Reptilien und vieler wirbelloser Thiere (Insekten, Spinnen, Krustenthiere) vorhanden, wo sie diejenige Verbindung ist, in deren Form der Stickstoff aus dem Organismus vorzugsweise ausgeschieden wird. Sie ist daher ein wesentlicher Bestandtheil des Guanos (der Excremente von Seevögeln) (19—21). Die getrockneten, weissen, erdigen Schlangenexcremente be-

---

Journ. pr. Chem. 49, pag. 317. 386) PUCCETTI, Arch. Pharm. (2) 84, pag. 198. 387) CAZENEUVE u. CAILLOL, Bull. soc. chim. (2) 27, pag. 199. 388) LEGRIP u. PETIT, Ebend. 27, pag. 290. 389) VERSMANN, Arch. Pharm. (2) 68, pag. 148. 390) POLLACCI, Jahresber. 1857, pag. 412. 391) THOMPSON, Zeitschr. anal. Chem. 1872, pag. 203. 392) CLAUS, Ebend. 1865, pag. 205. 393) WEYRICH, Ebend. 1873, pag. 104. 394) MARKOWNIKOFF, Ber. 1876, pag. 1312. 395) EDER, DINGLER's polyt. Journ. 231, pag. 445, 526. 396) COMMAILLE, Zeitschr. analyt. Chem. 1876, pag. 474. 397) GREENE, Jahresber. 1878, pag. 871. 398) STAHLSCHMIDT, POGG. Ann. 112, pag. 441. 399) STRAUCH, Viertelj. Pharm. 16, pag. 167. 400) STENHOUSE, Ann. 102, pag. 124. 401) Ders., Jahresber. 1856, pag. 815. 402) AUBERT, DINGLER's polyt. Journ. 206, pag. 500. 403) PFAFF, BERZELIUS' Jahresber. 12, pag. 261. 404) STRAUCH, Viertelj. Pharm. 16, pag. 174. 405) SCHWARZENBACH, Chem. Centralbl. 1861, pag. 989. 406) TANRET, Jahresber. 1882, pag. 1087. 407) STRECKER, Ann. 123, pag. 360. 408) ROSENGARTEN u. STRECKER, Ann. 157, pag. 1. 409) SCHULTZEN, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 614. 410) MALY und HINTEREGGER, Monatsh. Chem. 1882, pag. 85. 411) TILDEN, Journ. pr. Chem. 96, pag. 371. 412) Ders., Ebend. 98, pag. 245. 413) SCHMIDT und BIEDERMANN, Ber. 1881, pag. 813. 414) HERZOG, Ann. 26, pag. 344; 29, pag. 171. 415) MULDER, BERZELIUS' Jahresber. 17, pag. 302. 416) OSTERMAYER, Ber. 1885, pag. 2298. 417) SELIGSOHN, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 394. 418) HINTERBERGER, Ann. 82, pag. 316. 419) KOHL u. SWOBODA, Ann. 83, pag. 341. 420) SCHABUS, Jahresb. 1854, pag. 503. 421) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 226. 422) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 5, pag. 282. 423) ROCHLEDER, Wien. akad. Ber. 1850. Juli. pag. 96. 424) SCHMIDT u. SCHILLING, Ann. 228, pag. 141. 425) NEIDE, Inaug.-Dissert. Freiburg 1883. 426) UNGER, POGG. Ann. 65, pag. 222. 427) Ders., Ann. 58, pag. 18. 428) Ders., Ann. 59, pag. 58. 429) GORUP-BESANEZ u. WILL, Ann. 69, pag. 117. 430) BARRESWIL, Ann. 122, pag. 128. 431) VIRCHOW, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 377. 432) PECILE, Ann. 183, pag. 141. 433) NEUBAUER u. KERNER, Ann. 101, pag. 318. 434) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 44. 435) KERNER, Ann. 103, pag. 249. 436) CAPRANICA, Zeitschr. physiol. Chem. 4, pag. 233. 437) KERNER, Ann. 103, pag. 268. 438) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem. 8, pag. 404. 439) Ders., Ber. 1885, pag. 79.

stehen oft fast ausschliesslich aus Harnsäure und harnsaurem Ammoniak (18), (vergl. 22—26).

Harnsäure (mit harnsauren Salzen, namentlich harnsaurem Natrium oder Ammoniak) ist der Hauptbestandtheil der meisten Blasensteine und Harnsedimente.

In kleineren Mengen als in dem Harn und den Nieren tritt die Harnsäure auch in verschiedenen anderen thierischen Flüssigkeiten und Organen auf. Sie wurde spurweise gefunden im Ochsenblut (SCHERER, STRECKER), im Blute mit Fleisch gefütterter Hühner (zu 0·031 pro mille) (27), im Menschenblut bei Gicht (28), in der Allantoisflüssigkeit, in der Milz (29, 30), der Leber (30, 31), im Lungengewebe (30), im Gehirn (32), im Krokodilfleisch (33, 288), pathologisch im Speichel, im Nasen- und Pharyngealschleim, im Magensaft, im Schweiss u. s. w. (35). Die gichtischen Gelenkablagerungen (Gichtknoten) bestehen hauptsächlich aus harnsauren Salzen, namentlich harnsaurem Natrium (36).

Ueber die Menge der durch den menschlichen Harn ausgeschiedenen Harnsäure und ihre Zunahme bei Fleischnahrung (s. 37—41). Ueber ihre Vermehrung bei Leukämie (s. 37).

In den Darm oder in das Blut von Säugethieren eingeführte Harnsäure geht nicht als solche in den Harn über, sondern wird in Harnstoff und Oxalsäure (oder Kohlensäure) übergeführt (42—44). Umgekehrt scheint Harnstoff in dem Organismus der Hühner in Harnsäure übergeführt zu werden (45).

Synthese. Nach HORBACZEWSKI (46, 47) entsteht Harnsäure, wenn Glycocoll mit der zehnfachen Menge Harnstoff zusammengeschmolzen und bis zur Verdickung auf 200—230° erhitzt wird.

Darstellung. Das bequemste Material für die Gewinnung von Harnsäure sind die Schlangenexcremente. Man kocht dieselben mit Kalilauge bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt und giesst die siedend heisse, filtrirte Lösung in überschüssige, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure (48), oder man leitet zunächst Kohlensäure in die alkalische Lösung, löst das ausgeschiedene saure harnsaure Kalium wieder in Kalilauge und fällt nun erst mit Salzsäure (51), vergl. (60).

Für die Darstellung grösserer Mengen Harnsäure benutzt man gewöhnlich den Guano. Dieser wird mit warmer, verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand mit Natronlauge unter Zusatz von Kalkmilch gekocht und aus der geklärten alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure die noch gelb gefärbte Harnsäure gefällt (50), vergl. (52—54). Anstatt der Alkalilauge kann man zum Ausziehen der Harnsäure aus Guano auch Boraxlösung verwenden, welche weniger Farbstoffe aufnimmt (55, 49). Guter Guano liefert 14—20 % Harnsäure (53). Getrocknete Hühnerexcremente gaben 6—12 % (61).

Aus Schlangenexcrementen erhält man die Harnsäure gewöhnlich direkt weiss. Um die aus anderem Material gewonnene von färbenden Verunreinigungen zu befreien, kann man ihre Lösung in Kalilauge bis zur Breiconsistenz eindampfen und das neutrale Kaliumsalz durch Waschen mit kaltem Wasser und starkes Auspressen reinigen (56) oder zunächst das sehr schwer lösliche saure Kaliumsalz herstellen (61), oder aber die alkalische Lösung mit einer zur Zerstörung der färbenden Stoffe ausreichenden Menge von übermangansaurem Kalium erhitzen (57). Auch dichromsaures Kalium ist für diesen Zweck empfohlen (58). Für die vollständige Reinigung empfiehlt ROCHLEDER (59), die in Wasser aufgeschlämmte Harnsäure allmählich mit Natriumamalgam zu versetzen und die Lösung von den in grauen Flocken ausgeschiedenen Verunreinigungen abzufiltriren.

Die durch Säuren aus dem Harn von Säugethieren ausgeschiedene Harnsäure ist fast immer durch Harnfarbstoffe stark gelb, roth oder braun gefärbt und schwer vollständig zu reinigen.

Eigenschaften. Die gefällte Harnsäure bildet ein aus glänzenden Schuppen bestehendes, geruch- und geschmackloses Krystallpulver. Unter dem Mikroskop

erkennt man rhombische Tafeln und prismatische Krystalle [Abbildungen s. (62)]. Spec. Gew. 1·855—1·893 (68). Wenn sich die Harnsäure langsam aus sehr verdünnten, kalten Lösungen abscheidet, so bildet sie grössere, dendritenförmig verwachsene Krystalle, die 2 Mol. Wasser enthalten. Nach FRITZSCHE ist jede aus verdünnten, kalten Lösungen gefällte Harnsäure wasserhaltig, verliert aber ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur um so leichter, je kleiner die Krystalle sind (63).

Die Harnsäure löst sich in 1800—1900 Thln. siedendem Wasser, erst in 14000—15000 Thln. Wasser von 20° (64). Sie ist ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Salzsäure löst sie etwas reichlicher, als reines Wasser. Verhältnissmässig reichlich wird sie von warmem Glycerin gelöst (0·74 Thle. von 100 Thln.), aus welchem sie beim Stehen an der Luft zum Theil in würfelartigen Krystallen abgeschieden wird (65, 67). Auch Mannit erhöht die Löslichkeit (67). Lösungen von Salzen, wie NaCl, LiCl, SO_4Na_2, welche durch die Harnsäure nicht zersetzt werden, nehmen diese nicht reichlicher auf, als reines Wasser (66). Dagegen wird sie reichlicher gelöst von kohlensauren und doppelt kohlensauren Alkalien, von Borax, von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium (67) besonders reichlich, wegen der Leichtlöslichkeit des harnsauren Lithiums, von kohlensaurem Lithium (67, 66), welches deshalb als Heilmittel bei krankhaften Harnsäureausscheidungen Verwendung findet. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Harnsäure unter Bildung krystallisirbarer Verbindungeu (s. unten) leicht gelöst und durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgeschieden (69—71).

Verbrennungswärme s. (72, 73).

Reactionen. Wird Harnsäure mit etwas mässig concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterbleibt ein zwiebelrother Rückstand, der mit Ammoniak eine tief purpurrothe Flüssigkeit giebt. (Murexidprobe) (74, 6). Durch Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien wird die purpurrothe Farbe in Violett verwandelt.

Kohlensaures Silber wird durch Harnsäure schon in der Kälte sofort reducirt. Betupft man mit einer Lösung von Harnsäure in kohlensauren Alkalien ein mit Silberlösung benetztes Papier, so entsteht ein schwarzer oder bei Anwendung von sehr geringen Spuren Harnsäure ein brauner oder gelber Fleck, der selbst bei einer $\frac{1}{200}$ proc. Lösung der Harnsäure noch erkennbar ist (75).

Für die Abscheidung kleiner Mengen Harnsäure aus Organen oder ganzen Thieren, z. B. Insekten, lässt sich der Umstand verwerthen, dass Harnsäure aus wässriger Lösung nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt wird. Man zerreibt das Untersuchungsobject mit Glaspulver, extrahirt zunächst mit Weingeist, den die Harnsäure enthaltenden Rückstand mit heissem Wasser, fällt mit Bleizucker, dann das Filtrat mit Bleiessig, zersetzt das nach einiger Zeit ausgeschiedene harnsaure Blei unter Wasser durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat (76).

Ueber die Abscheidung aus Blut, Lymphe und Transsudaten (s. 27).

Quantitative Bestimmung. Für die angenäherte Bestimmung der Harnsäure im Harn wird dieser mit Salzsäure, bei Eiweissgehalt mit Essigsäure oder Phosphorsäure (77) stark angesäuert und 24—36 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedene Harnsäure wäscht man mit möglichst wenig Wasser, bis das Filtrat chlorfrei ist. Der durch das Gelöstbleiben von etwas Harnsäure entstehende Fehler wird meistens einigermaassen compensirt durch die mit der Harnsäure niedergeschlagenen Farbstoffe (77, 78), vergl. dagegen (84, 89). Sind erheblichere Mengen Waschwasser angewandt, so addirt man zu der gefundenen Harnsäuremenge etwa 4 Milligrm. für 100 Cbcm. des Gesammtfiltrats. (NEUBAUER), vergl. (79—82).

Da immerhin die Löslichkeit der Harnsäure durch die übrigen Harnbestandtheile in nicht

controlirbarer Weise modificirt werden kann, wurde von SALKOWSKI (83, 84, 88) ein Verfahren angegeben, nach welchem aus dem mit überschüssiger Magnesiamischung ausgefällten Harn die Harnsäure durch ammoniakalische Silberlösung in Form harnsaurer Doppelsalze von Silber und Magnesium (vergl. 85) gefällt, der mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft wird. — Vergl. (86, 87).

Eine Bestimmungsmethode, welche sich auf die Fällbarkeit der Harnsäure aus alkalischer Lösung durch Salmiak gründet, wurde von FOKKER (89) vorgeschlagen und von SALKOWSKI modificirt (90): 200 Cbcm. Harn werden mit 10 Cbcm. concentrirter Sodalösung versetzt und nach einer Stunde 20 Cbcm. concentrirter Salmiaklösung hinzugefügt. Nach 48stündigem Verweilen in der Kälte filtrirt man durch ein gewogenes Filter, wäscht zwei- bis dreimal aus, füllt den Trichter wiederholt mit 2½ proc. Salzsäure, bis sichtlich das harnsaure Ammoniak vollständig in Harnsäure übergeführt ist, bringt die aus dem Filtrat nach 6 Stunden abgeschiedene Harnsäure noch auf dasselbe Filter, wäscht zweimal mit Wasser, dann bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Alkohol, trocknet bei 100°, wägt und addirt 0·03 Grm. zu der gefundenen Harnsäuremenge.

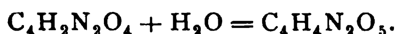
Ueber volumetrische Bestimmung der Harnsäure durch alkalische Kupferlösuug s. (91, 75).

Umsetzungen. Bei der trockenen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen, Blausäure und ein Sublimat von Cyanursäure, Harnstoff, Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak (92). In der Kalischmelze entstehen Cyankalium, cyansaures und kohlensaures Kalium (107). Wird Harnsäure mit Wasser tagelang auf 140° erhitzt, so entstehen Kohlensäure, saures, harnsaures Ammoniak und in geringer Menge ein Körper, der mit heissem Wasser eine gelbe, grün fluorescirende, mit Ammoniak eine röthlich gelbe Lösung giebt (93, vergl. 94, 95). Bei sehr anhaltendem Kochen von Harnsäure mit Wasser unter Abschluss der Luft bildet sich Dialursäure und Harnstoff (96). Durch concentrirte Salzsäure wird die Harnsäure bei Siedhitze nicht angegriffen (97). Mit concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 160—170° erhitzt zerfällt sie unter Bildung von Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak (98). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 110—130° entstehen unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure Glycocoll, Hydurilsäure, Pseudoxanthin und schwefelsaures Ammoniak (99). Wird eine Lösung von Harnsäure in Kalilauge bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur lange der Luft ausgesetzt, so entstehen unter Aufnahme von Sauerstoff Uroxansäure (97), ($C_5H_8N_4O_6$) (100), und Oxonsäure, ($C_4H_5N_3O_4$) (101—104), durch weitere Zersetzung Harnstoff, Glyoxalylharnstoff, endlich kohlensaures und oxalsaures Ammoniak (103). Harnstoff, kohlensaures und oxalsaures Ammoniak wurden auch durch Einwirkung von Ozon auf alkalische Harnsäurelösung erhalten (105). Aus in Wasser suspendirter freier Harnsäure werden durch Ozon Kohlensäure, Harnstoff und Allantoïn erzeugt (106). Dieselben Produkte und ausserdem Oxalsäure entstehen beim Erhitzen der Harnsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser (6). PELOUZE erhielt dabei auch Allantursäure (108). Wie das Bleisuperoxyd wirkt auch Mangansuperoxyd. Bei Gegenwart von Schwefelsäure veranlasst es die Bildung von Parabansäure (109). Erhitzen mit einer Lösung von dichromsaurem Kalium führt zur Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff (110). Ein Gemenge von Harnsäure und trockenem dichromsaurem Kalium liefert beim Erhitzen reichliche Mengen von Cyanammonium. Durch Ferridcyankalium wird die Harnsäure in alkalischer Lösung in Kohlensäure und Allantoïn übergeführt, welches letzteres theilweise weiter in Lantanursäure und Harnstoff übergeht (112). Uebermangansaures Kalium erzeugt, wenn man die in Wasser suspendirte Harnsäure in eine

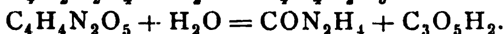
siedende Lösung einträgt, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure. Bei langsamem Zusatz des Permanganats zur Harnsäure entsteht Allantoïn (43, vergl. 113). Wird hierbei jede Erwärmung vermieden und das Mangansuperoxyd schnell abfiltrirt, so erhält man das Allantoïn fast quantitativ nach der Gleichung $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$ (114). Beim Schütteln von Harnsäure mit wässriger chloriger Säure entsteht Parabansäure (115, vergl. 116). Durch Chlorkalklösung (111), sowie durch unterbromigsaures Natrium (117) wird aus der Harnsäure nur ein Theil des Stickstoffs frei gemacht.

Trockenes Chlorgas greift die Harnsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; in der Hitze entstehen Cyansäure und Salzsäure. Durch Chlor bei Gegenwart von Wasser, resp. durch Salzsäure und chlorsaures Kalium (7), ebenso durch Brom (118, vergl. 120), durch Jod (119), sowie durch Salpetersäure (6) wird die Harnsäure in Alloxan und Harnstoff oder in Parabansäure und Harnstoff, resp. dessen Zersetzungsprodukte gespalten. Durch warme verdünnte Salpetersäure wurde neben Alloxan Hydurilsäure erhalten (8). Durch Behandeln von Harnsäure mit salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure erhält man ebenfalls Alloxan und Parabansäure (121). Wird hingegen Harnsäure mit dem salpetrigsauren Salz unter allmählichem Zusatz von Essigsäure erhitzt, so bildet sich Stryphninsäure, $C_4H_3N_5O_2$ (121). Durch Einleiten von Salpetrigsäuredämpfen in einen auf 70° erhitzten Brei von Harnsäure und Wasser wurde die Urinilsäure, $C_8H_7N_7O_6$, erhalten (122). Durch Natriumamalgam wird Harnsäure nicht verändert (123). Alkalische Kupferlösung erzeugt mit harnsauren Alkalien einen weissen, krystallinischen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul. Beim Kochen mit einem Ueberschuss der Kupferlösung scheidet sich Kupferoxydul ab (124). Dabei entstehen Allantoïn, Harnstoff, Oxalsäure und eine in Nadeln krystallisirbare Verbindung (91). Die Menge des Kupferoxyduls wechselt mit den Versuchsbedingungen (75). Bei möglichst vollständiger Oxydation soll 1. Mol. Harnsäure, 2 Mol. Kupferoxyd verbrauchen (125, 126, vergl. 91).

Constitution der Harnsäure. Die Ermittlung dieser Constitution wurde namentlich durch die Wahrnehmung der Thatsache angebahnt, dass die Harnsäure durch gemässigte Oxydation in Alloxan und Harnstoff gespalten wird: $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CON_2H_4$, und dass das Alloxan beim Behandeln mit Alkalien oder alkalischen Erden zunächst unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser in Alloxansäure übergeführt, diese dann durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasser in Harnstoff und Mesoxalsäure gespalten wird.

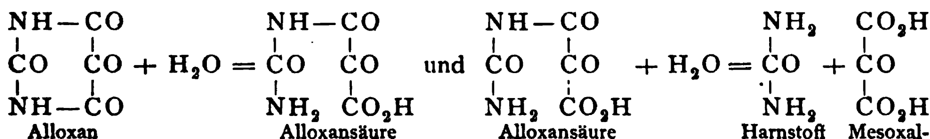


$$C_4H_2N_2O_4 + H_2O = C_4H_4N_2O_5.$$

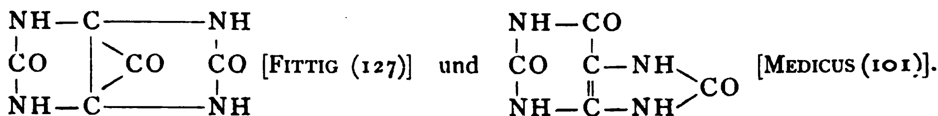


$$C_4H_4N_2O_5 + H_2O = CON_2H_4 + C_3O_5H_2.$$

Das Alloxan ist nach dieser Spaltung als Mesoxalylharnstoff,
```
NH—CO
|   |
CO  CO
|   |
NH—CO
```
(98), resp.
```
NH—CO
|   |
CO  C(OH)₂
|   |
NH—CO
```
aufzufassen:



In der Harnsäure muss mit einem Rest dieses Alloxans ein Harnstoffrest so verbunden sein, dass unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser aus der Harnsäure Alloxan und Harnstoff entstehen können. Von den verschiedenen aufgestellten Harnsäureformeln (vergl. 101), welche dieser Forderung genügten, nahmen die folgenden beiden vier NH-Gruppen in dem Molekül der Hauptsäure an:



Diese Annahme, deren Richtigkeit schon MABERY und HILL (129) wahrscheinlich gemacht hatten, wurde unabweislich, als E. FISCHER (15) eine Tetramethylharnsäure darstellte und fand, dass diese bei der Zersetzung durch Salzsäure bei 170° nur Methylamin, aber kein Ammoniak liefre.

Dadurch ferner, dass E. FISCHER (15) zwei verschiedene Monomethylharnsäuren kennen lehrte, von denen die eine bei der Oxydation in Methylalloxan und Harnstoff, die andere in Alloxan und Methylharnstoff zerfällt, wurde nachgewiesen, dass die beiden Harnstoffreste in der Harnsäure mit der aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Kette nicht symmetrisch verbunden sind. Durch diesen Nachweis wurde zwischen den beiden obigen Structurformeln zu Gunsten der zweiten, unsymmetrischen entschieden. Diese zuerst von MEDICUS aufgestellte Formel

NH — CO
| |
CO   C — NH ⟍
| ‖   CO
NH — C — NH ⟋

, nach welcher die Harnsäure ein von der Mesoxalsäure sich ableitendes unsymmetrisches Diureïd ist, erklärt in der That alle ihre bekannten Umsetzungen in völlig befriedigender Weise.

Schwefelsäureverbindungen der Harnsäure.

$C_5H_4N_4O_3 \cdot 2SO_4H_2$ (71) scheidet sich in grossen Krystallen beim Erkalten einer bei 100° gesättigten Lösung der Harnsäure in concentrirter Schwefelsäure ab (69, 71). Die Verbindung schmilzt bei 60—70° ohne Zersetzung. An der Luft zieht sie Wasser an, womit sie in Harnsäure und Schwefelsäure zerfällt. — $C_5H_4N_4O_3 \cdot 3SO_4H_2$ (72), durch Krystallisation der vorigen Verbindung aus heisser Schwefelsäure erhalten.

Harnsäuresalze. Die Harnsäure verhält sich Basen gegenüber als eine schwache, zweibasische Säure. Sie bildet mit den Alkalien sogenannte neutrale Salze, wie $C_5H_2N_4O_3K_2$, und saure, wie $C_5H_3N_4O_3K$. Die ersteren werden durch Kohlensäure, anscheinend auch schon durch längere Behandlung mit kaltem Wasser (131), in die sauren Salze übergeführt, und umgekehrt zersetzt die Harnsäure kohlensaure Alkalien nur bis zur Bildung dieser sauren Salze. Nur die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die sauren Alkalisalze sind sehr schwer löslich, werden daher beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der neutralen Salze als Niederschläge ausgeschieden. Ans den Lösungen der neutralen oder sauren Alkalisalze erhält man die entsprechenden Salze aller übrigen Metalle als sehr schwer lösliche oder unlösliche Niederschläge.

Saures harnsaures Ammoniak, $C_5H_3N_4O_3 \cdot NH_4$, entsteht in mikroskopischen Nadeln beim Uebergiessen von Harnsäure mit wässrigem Ammoniak (130). Es scheidet sich als ein flockiger, aus langen, verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag ab, wenn die heisse Lösung von Harnsäure in Ammoniak mit Salzsäure neutralisirt wird (132). Bei 15° in 1608 Thln. Wasser, reichlicher in heissem Wasser löslich. Das Salz macht den Hauptbestandtheil der Schlangen- und Vogelexcremente aus, kommt auch in menschlichen Harnsteinen und Harnsedi-

menten vor. — Das neutrale Ammoniaksalz ist nicht darstellbar (131, 132). Dagegen sind die folgenden intermediären Verbindungen beschrieben worden (132):

$C_5H_3N_4O_3 \cdot NH_4 + C_5H_2N_4O_3(NH_4)_2$, scheidet sich allmählich aus der heiss gesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakhaltigem Wasser als amorphes, sehr schwer lösliches Pulver ab. — $2C_5H_3N_4O_3 \cdot NH_4 + C_5H_2N_4O_3(NH_4)_2$, wird durch Alkohol aus der vorigen auf 50° erkalteten Lösung gefällt.

Neutrales harnsaures Kalium, $C_5H_2N_4O_3K_2$, scheidet sich in feinen Nadeln aus, wenn eine Lösung von Harnsäure in kohlensäurefreier, verdünnter Kalilauge in einer Retorte eingekocht wird (131). Es löst sich in 44 Thln. kaltem, in 35 Thln. siedendem Wasser (130, vergl. 131). Die Lösung reagirt alkalisch.

Saures harnsaures Kalium, $C_5H_3N_4O_3K$. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des vorigen Salzes zu erhalten. Amorphe Masse oder Körner. Löslich in 70—80 Thln. siedendem, in 780—800 Thln. kaltem Wasser (130). Tritt oft in Harnsedimenten auf.

Neutrales harnsaures Natrium, $C_5H_2N_4O_3Na_2 + H_2O$, scheidet sich beim Erkalten seiner verdampften Lösung in sehr harten Warzen aus. Löslich in 77 Thln. kaltem, in 75 Thln. siedendem Wasser (130, vergl. 131). — Saures harnsaures Natrium, $C_5H_3N_4O_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°) (130), $+ 1\frac{1}{2}H_2O$ (133), entsteht beim Kochen von Harnsäure mit kohlensaurem, phosphorsaurem, essigsaurem oder borsaurem Natrium oder beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes. Kleine Krystallnadeln oder stark lichtbrechende Kügelchen (133). In letzterer Form kommt das Salz in Harnsedimenten vor. Löslich in 1100—1200 Thln. kaltem, in 120—125 Thln. siedendem Wasser. —

Saures harnsaures Lithium, $C_5H_3N_4O_3Li$, wird durch Kochen von kohlensaurem Lithium mit überschüssiger Harnsäure und Verdampfen des Filtrats in warzenförmigen Körnern erhalten, die sich bei 100° in 38·9 Thln., bei 39° 115·8 Thln., bei 20° in 367·8 Thln. Wasser lösen. Seine Lösung reagirt neutral. Kohlensäure fällt daraus reine Harnsäure. — Das neutrale Salz, $C_5H_2N_4O_3Li_2$, scheint nicht zu existiren (134, vergl. 67).

Neutrales harnsaures Calcium, $C_5H_2N_4O_3Ca$. Aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch Fällung mit Chlorcalcium in Siedhitze in amorphen Körnern erhalten. Löslich in 1500 Thln. kaltem, in 1440 Thln. siedendem Wasser (131). — Saures Calciumsalz, $(C_5H_3N_4O_3)_2Ca + 2H_2O$ (130, 131). Krystallinischer Niederschlag, leichter löslich als das neutrale Salz, nämlich in 603 Thln. kaltem, in 276 Thln. siedendem Wasser.

Neutrales Strontiumsalz, $C_5H_2N_4O_3Sr + 2H_2O$ (131). Mikroskopische, sternförmig gruppirte Nadeln, löslich in 4300 Thln. kaltem, in 1789 Thln. siedendem Wasser. — Saures Strontiumsalz, $(C_5H_3N_4O_3)_2Sr + 2H_2O$. Amorphes Pulver (130), löslich in 5312 Thln. kaltem, in 2297 Thln. siedendem Wasser (131).

Neutrales Bariumsalz, $C_5H_2N_4O_3Ba + H_2O$ (131). Schwerer, körniger Niederschlag, löslich in 7900 Thln. kaltem, in 2700 Thln. siedendem Wasser. — Saures Bariumsalz, $(C_5H_3N_4O_3)_2Ba + 2H_2O$. Amorphes Pulver (130).

Saures Magnesiumsalz, $(C_5H_3N_4O_3)_2Mg + 6H_2O$ (130). Aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, löslich in 3500—4000 Thln. kaltem, in 150—170 Thln. siedendem Wasser. — Ein neutrales Magnesiumsalz scheint nicht zu existiren (131).

Neutrales Bleisalz, $C_5H_2N_4O_3Pb$. Wenn in eine verdünnte, siedende Lösung von salpetersaurem Blei eine ebenfalls verdünnte Lösung von neutralem harnsaurem Kalium getröpfelt wird, so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, und aus dem Filtrat fällt dann weiteres harnsaures Kalium das obige Salz als schweren, weissen, amorphen Niederschlag (131). — Saures Bleisalz, $(C_5H_3N_4O_3)_2Pb + H_2O$ (130). Weisser, unlöslicher Niederschlag. — Kupfersalz. Saures harnsaures Kalium erzeugt mit Kupfersalzen einen grünen, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser unter Bräunung in ein basisches Salz verwandelt (130). Silberverbindungen. Mit salpetersaurem Silber geben die sauren harnsauren Alkalien einen weissen, in Ammoniak löslichen, schnell schwarz werdenden, die neutralen Alkalisalze einen sofort schwarzen Niederschlag. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden giebt ammoniakalische Harnsäurelösung mit salpetersaurem Silber in verschiedenen Verhältnissen weisse, gelatinös flockige, sehr schwer lösliche Doppelsalze (85).

Harnsaure Alkaloïde s. (136).

Alkylirte Harnsäuren (Harnsäureester). Durch Einwirkung von Aethyljodid auf neutrales harnsaures Blei wurden zuerst 1864 von DRYGIN (61) eine Diäthyl- und eine Triäthylharnsäure gewonnen. Auf analogem Wege wurde 1876 von HILL (135) eine Methylharnsäure, 1878 von MABERY und HILL (129) eine Dimethylharnsäure dargestellt. E. FISCHER (15) lehrte 1884 eine zweite Monomethyl- und eine zweite Dimethylharnsäure kennen, stellte ausserdem eine Trimethyl- und die Tetramethylharnsäure dar, durch deren Untersuchung die Constitution der Harnsäure ermittelt wurde.

Die einfach bis dreifach alkylirten Harnsäuren verhalten sich noch wie schwache Säuren, und zwar sind monomethylharnsaure Salze mit einem und mit zwei Atomen der Alkalimetalle bekannt (135). Bei den Dimethylharnsäuren ist die Ersetzung von zwei (129), bei der Trimethylharnsäure die Ersetzung von einem Wasserstoffatom (15) durch Metall möglich. Die Tetramethylharnsäure besitzt nicht mehr den Charakter einer Säure.

Der Constitutionsbezeichnung der hier im Einzelnen zu beschreibenden Verbindungen ist das folgende Schema zu Grunde gelegt:

```
(1) NH—CO
    |   |
    CO  C—NH\ (3)
    |   ||    >CO
(2) NH—C—NH/ (4)
```

α-Monomethylharnsäure, $C_5H_3(CH_3)N_4O_3(+\frac{1}{2}H_2O?)$ (135), (Methylgruppe in 1 oder 2) (15). Aus saurem harnsaurem Blei durch Erhitzen mit Methyljodid und Aether auf 150–160° erhalten (135, 123). Anscheinend dieselbe Methylharnsäure entsteht beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (47). Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, dünnen, wahrscheinlich rhombischen Prismen, löslich in etwa 250 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt oberhalb 360° unter vollständiger Zersetzung. Löslich in concentrirter Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaction. Uebermangansaures Kalium oxydirt zu Methylallantoïn. Salpetersäure erzeugt zuerst Methylalloxan, dann Methylparabansäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° entstehen Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll (135).

Löst man die α-Methylharnsäure in Kali- oder Natronlauge und fällt mit Alkohol, so werden die Salze $C_5H(CH_3)K_2N_4O_3$ und $C_5H(CH_3)Na_2N_4O_3$ mit je 3 Mol. Krystallwasser ausgeschieden.

Aus der Lösung der Säure in heissem Barytwasser fällt beim Erkalten das Salz $C_5H(CH_3)BaN_4O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ in feinen Nadeln nieder.

Durch Erhitzen der Säure mit den betreffenden kohlensauren Salzen und Fällen der Lösung mit Alkohol erhält man die sauren Salze: $C_5H_2(CH_3)N_4O_3K + H_2O$, — $[C_5H_2(CH_3)N_4O_3]_2Ba + 4H_2O$, — $[C_5H_2(CH_3)N_4O_3]_2Ca + 3H_2O$.

β-Monomethylharnsäure, $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ (Methylgruppe in 3 oder 4). Diese Säure ist neben α-Dimethylharnsäure in beträchtlicher Menge in dem Produkt enthalten, welches beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit Methyljodid auf 100° entsteht (15). Im reinen Zustande wurde sie zuerst aus dem Trichlormethylpurin erhalten (123), indem dieses durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge in Diäthoxychlormethylpurin (s. unten) übergeführt und letzteres mit rauchender Salzsäure auf 130° erhitzt wurde: $CH_3 \cdot C_5N_4Cl(OC_2H_5)_2 + 3H_2O = CH_3 \cdot C_5N_4H_3O_3 + 2C_2H_5 \cdot OH + HCl$. Einfacher gewinnt man die reine β-Methylharnsäure durch Erhitzen des Dichloroxymethylpurins mit der achtfachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1·19) auf 135—140°: $CH_3 \cdot C_5N_4HOCl_2 + 2H_2O = CH_3 \cdot C_5N_4H_3O_3 + 2HCl$ (15).

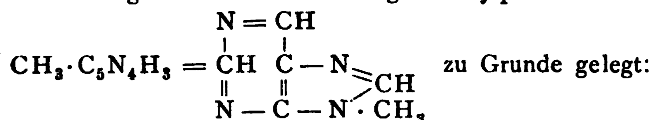
Die β-Methylharnsäure wird aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren in feinen, der Harnsäure ähnlichen Kryställchen gefällt. Sie löst sich erst in mehr als 2000 Thln. siedenden Wassers. Wie die Harnsäure selber giebt sie die Murexidreaction und reducirt kohlensaures Silber, sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (123, 15). Salpetersäure oder Chlorwasser greifen sie ebenso leicht an, wie die Harnsäure. Dabei entstehen wesentlich Alloxan und Monomethylharnstoff. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° wird die Säure, ganz wie die α-Methylharnsäure, unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll vollständig zerstört.

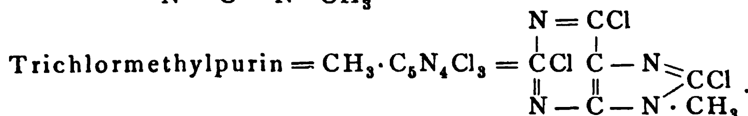
Das Ammoniaksalz der Säure, welches sich beim Erkalten seiner concentrirten Lösung als Gallerte abscheidet, verliert beim Kochen mit Wasser nicht sein Ammoniak. (Trennung der Mono- von den Dimethylharnsäuren (15).

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° werden der β-Methylharnsäure zwei Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome entzogen, wobei zwei Chloratome eintreten und »Dichloroxymethylpurin« entsteht (123):
$CH_3 \cdot C_5H_3N_4O_3 + 2PCl_5 = 2HCl + 2POCl_3 + CH_3 \cdot C_5HN_4OCl_2$.

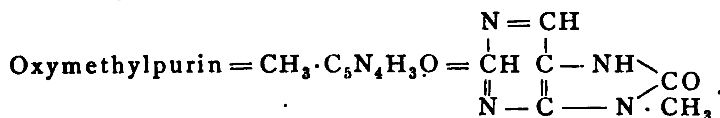
In diesem Chlorid kann man das eine Wasserstoffatom durch Methyl ersetzen, so dass das »Dichloroxydimethylpurin«, $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl_2$, entsteht. Ferner lassen sich die beiden Chloratome der ersteren Verbindung durch Wasserstoff, Aethoxyl und andre Gruppen substituiren. Bei fortgesetzter Behandlung mit Phosphorchlorid verliert das Dichloroxymethylpurin nochmals Wasserstoff und Sauerstoff und liefert das Trichlorid $CH_3 \cdot C_5N_4Cl_3$ (Trichlormethylpurin), in welchem die einzelnen Chloratome wieder in mannigfacher Weise durch Aethoxyl oder durch Sauerstoff und Wasserstoff ersetzbar sind (123).

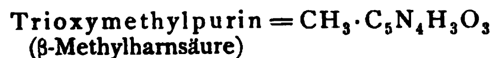
Der Nomenclatur der durch diese Reactionen entstehenden zahlreichen Verbindungen ist die Bezeichnung »Methylpurin« für den hypothetischen Körper

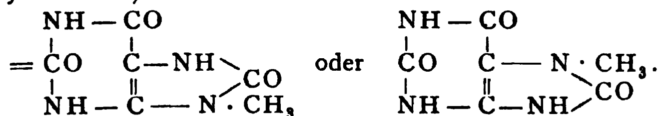




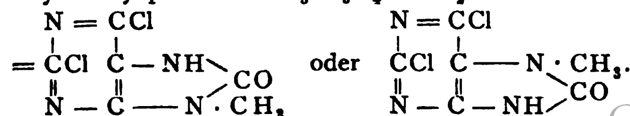


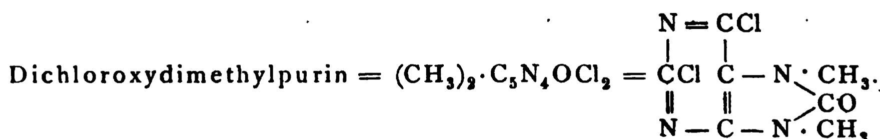




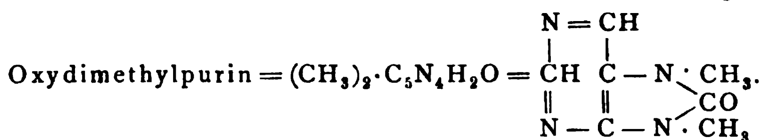




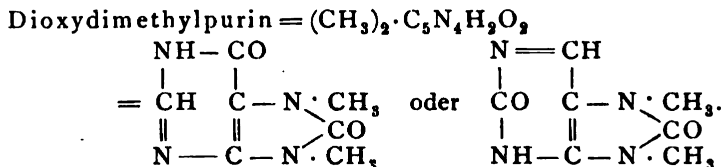




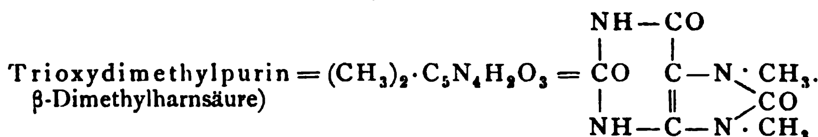
Dichloroxydimethylpurin $= (CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl_2 =$



Oxydimethylpurin $= (CH_3)_2 \cdot C_5N_4H_2O =$



Dioxydimethylpurin $= (CH_3)_2 \cdot C_5N_4H_2O_2$ oder



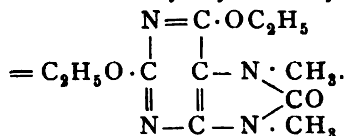
Trioxydimethylpurin $= (CH_3)_2 \cdot C_5N_4H_2O_3 =$ β-Dimethylharnsäure)



Aethoxychloroxydimethylpurin $= (CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl(OC_2H_5)$.



Diäthoxyoxydimethylpurin $= (CH_3)_2 \cdot C_5N_4O(OC_2H_5)_2$



Dichloroxymethylpurin, $CH_3 \cdot C_5N_4HOCl_2$ (123). Entsteht beim Erhitzen von β-Methylharnsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. 10 Thle. der rohen Methylharnsäure (welche aus neutralem harnsaurem Blei und Methyljodid bei 100° erhalten wird und neben der Dimethylharnsäure grosse Mengen von β-Monomethylharnsäure enthält) werden mit 13 Thln. Phosphorpentachlorid und 50 Thln. Phosphoroxychlorid 8 bis 9 Stunden lang auf 130° erhitzt. Von dem Produkt destillirt man das Phosphoroxychlorid im Oelbade ab, zersetzt den Rückstand mit Wasser, dampft zur Trockne und zieht mit Wasser aus. Der in Wasser unlösliche, theilweise krystallisirte Rückstand enthält alles Dichloroxymethylpurin. Man erhitzt ihn mit gewöhnlicher Salpetersäure. Dabei tritt vollständige Lösung ein, und zwar werden alle Bestandtheile des Gemenges mit Ausnahme des Dichloroxymethylpurins in sehr leicht lösliche Verbindungen übergeführt. Die salpetersaure Lösung wird concentrirt, worauf durch Wasserzusatz das Dichloroxymethylpurin fast rein gefällt wird.

Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Unzersetzt flüchtig. Rauchende Salpetersäure, sowie Salzsäure und chlorsaures Kalium greifen die Verbindung selbst in Siedhitze nicht an. Alkalien lösen dieselbe leicht, ohne sie beim Kochen zu zersetzen. Rauchende Jodwasserstoffsäure entzieht ihr das Chlor und erzeugt Oxymethylpurin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160° entsteht Trichlormethylpurin, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° die β-Methylharnsäure.

Trichlormethylpurin, $CH_3 \cdot C_5N_4Cl_3$ (123). 1 Theil der vorigen Verbindung wird mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Phosphorpentachlorid und 5 Thln. Phosphoroxychlorid 8 Stunden auf 160° erhitzt, der Röhreninhalt verdunstet, der Rückstand mit Wasser, dann in der Kälte mit verdünntem Alkali behandelt und das Ungelöste aus siedendem Alkohol krystallisirt. Farblose, kleine Krystalle, bei 174° schmelzend, unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade scheidet sich Kochsalz aus, worauf durch Wasser Diäthoxychlormethylpurin oder nach längerem Kochen mit der alkoholischen Natronlauge anscheinend die Triäthoxyverbindung gefällt wird.

Diäthoxychlormethylpurin, $CH_3 \cdot C_5N_4Cl(OC_2H_5)_2$ (123), krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln. Es löst sich leicht und ohne Zersetzung in rauchender Salzsäure. Beim Erhitzen damit auf 130° entsteht β-Methylharnsäure.

Oxymethylpurin, $CH_3 \cdot C_5N_4H_3O$ (123). Das Dichloroxymethylpurin wird mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium anfangs auf dem Wasserbade, später über freier Flamme erhitzt, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist. Beim Verdampfen bleibt dann das Oxymethylpurin als jodwasserstoffsaures Salz, $CH_3 \cdot C_5N_4H_3O \cdot HJ$, zurück, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen Blättchen erhalten wird. Wird dieses Salz in verdünnter, schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich das Oxymethylpurinsilber als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach Zerlegung desselben mit farblosem Schwefelammonium krystallisirt aus dem stark eingeengten Filtrat das Oxymethylpurin in schönen, farblosen Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Schmp. 233°.

Golddoppelsalz und Platindoppelsalz sind gut krystallisirbar.

Dichloroxydimethylpurin, $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl_2$ (123), entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf das unlösliche Bleisalz des Dichloroxymethylpurins bei 100°. Aus dem mit siedendem Alkohol bereiteten Auszug des gelbrothen Reactionsprodukts scheidet es sich beim Erkalten in feinen, nach dem Umkrystallisiren farblosen Nädelchen ab, die bei 183° schmelzen. Unlöslich in Alkalien. Beim Kochen damit wird die Verbindung unter totaler Zersetzung langsam gelöst. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge tauscht sie schon bei Zimmertemperatur das eine, beim Kochen auch das zweite Chloratom gegen Aethoxyl aus. Jodwasserstoffsäure führt sie in Oxydimethylpurin über.

Oxydimethylpurin, $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4H_2O$ (123). 1 Thl. der vorigen Verbindung wird mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die klare Lösung sich nicht mehr bräunt. Aus der stark concentrirten Lösung fällt starke Kalilauge das Oxydimethylpurin als farblose, krystallinische Masse, die aus Aether in feinen Nadeln krystallisirt. Schmp. 112°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, stark alkalisch reagirend. In Aether ziemlich schwer, in Alkalien fast gar nicht löslich.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, gelben Nadeln.

Aethoxychloroxydimethylpurin, $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl(OC_2H_5)$ (123). Gepulvertes Dichloroxydimethylpurin wird mit überschüssiger 50proc. alkoholischer Natronlauge übergossen und auf höchstens 40° erwärmt. Das Dichlorid geht dabei grösstentheils in Lösung, aber bald scheidet sich ein Krystallbrei von Kochsalz und Aethoxychloroxydimethylpurin ab. Letzteres wird aus siedendem Alkohol krystallisirt. Feine Nadeln, die sich bald spontan in schwerere, körnige, bei 160° schmelzende Krystalle verwandeln.

Beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge liefert die Verbindung Diäthoxydimethylpurin. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° verliert sie gleichzeitig Aethyl und Chlor, so dass Trioxydimethylpurin (β-Dimethylharnsäure) entsteht. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt ähnlich, aber zugleich reducirend, so dass Dioxydimethylpurin resultirt.

Dioxydimethylpurin, $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4H_2O_2$ (123). Die vorige Verbindung wird mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter jeweiligem Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung stark concentrirt und mit Wasser versetzt, worauf sich die in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung krystallinisch ausscheidet. Sie lässt sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht reinigen. Unzersetzt schmelzbar und destillirbar.

Das Dioxydimethylpurin ist isomer mit dem Theobromin (anscheinend auch mit dem Paraxanthin). Es liefert mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure keine Alloxanderivate, giebt auch nicht die Murexidreaction.

Diäthoxyoxydimethylpurin, $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4O(OC_2H_5)_2$ (123). Dichloroxydimethylpurin wird mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge kurze Zeit gekocht. Die Verbindung bleibt beim Verdampfen des Alkohols als braunes Oel zurück, welches auf Zusatz von Wasser sofort krystallinisch erstarrt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Blättchen, die bei

126—127° schmelzen. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit der letzteren auf 130° verliert die Verbindung beide Aethylgruppen und liefert Trioxydimethylpurin (β-Dimethylharnsäure).

α-Dimethylharnsäure, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$ — [die beiden Methylgruppen in 1 (oder 2) und 4] (15). — 1878 von MABERY und HILL dargestellt (129). Sie entsteht neben Monomethylharnsäuren (129, 15) beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit Methyljodid auf 100°.

Um möglichst die Bildung der Monomethylharnsäuren zu vermeiden, empfiehlt es sich, ein Bleisalz zu verwenden, welches aus einer etwas überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von harnsaurem Kalium durch Bleinitrat gefällt ist, und auf solches Bleisalz das Methyljodid in wenig mehr als der theoretischen Menge, mit dem gleichen Gewicht Aether verdünnt, 15—20 Stunden bei 165° einwirken zu lassen. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, worauf beim Erkalten die α-Dimethylharnsäure krystallisirt (129). — Aus dem Gemenge mit den Monomethylharnsäuren lässt sich die α-Dimethylharnsäure in der Weise rein gewinnen, dass man es in warmem Ammoniak löst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs kocht. Nur das Ammoniaksalz der α-Dimethylharnsäure wird durch Kochen zerlegt, so dass diese Säure sich rein ausscheidet (15).

Die Säure krystallisirt aus warmem Wasser in kleinen, schiefen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. Aus gesättigten Lösungen nahe unter 100° abgeschieden bildet sie oft dicke, beiderseits zugespitzte, anscheinend wasserfreie Prismen. Sie schmilzt erst in sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation. Löslich in etwa 200 Thln. siedendem und in 800 Thln. kaltem Wasser, kaum in Alkohol, Aether und Eisessig. Leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° zerfällt die Säure in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll (129). Bei der Oxydation durch Salpetersäure oder durch chlorsaures Kalium und Salzsäure entstehen Monomethylalloxan und Methylharnstoff (137, 15). Bei Anwendung des letzteren Oxydationsmittels wird gleichzeitig in geringer Menge eine in Prismen krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche, bei 160° schmelzende Säure ($C_5H_6N_2O_3$?) gebildet (137). Bei längerem Kochen mit Salpetersäure entsteht Methylparabansäure (137). Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt (123). Die α-Dimethylharnsäure ist noch eine zweibasische Säure. Sie reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Alkalien, zersetzt in der Hitze kohlensaure Salze und wird aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt.

Salze. Die neutralen Alkalisalze erhält man durch Lösen der Säure in den freien Alkalien und Fällen durch Alkohol, die sauren durch Kochen mit den Carbonaten und Fällen durch Alkohol.

$C_5(CH_3)_2N_4O_3K_2 + 4H_2O$, atlasglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_5(CH_3)_2N_4O_3HK + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_5(CH_3)_2N_4O_3Na_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. — $C_5(CH_3)_2N_4O_3HNa + 2H_2O$. — $C_5(CH_3)_2N_4O_3Ba + 3H_2O$. Flache, durchsichtige Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $[C_5(CH_3)_2N_4O_3H]_2Ba + 3H_2O$. Durch Alkohol fällbar (129).

β-Dimethylharnsäure (Trioxydimethylpurin), $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$. — Die beiden Methylgruppen in 3 und 4 (15). — 1884 von E. FISCHER (123, 15) zuerst durch Erhitzen von Diäthoxyoxydimethylpurin mit concentrirter Salzsäure oder besser Schwefelsäure auf 140° dargestellt. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich die Säure als feines, fast farbloses Krystallpulver ab, welches aus heissem Wasser umzukrystallisiren ist. Man erhält sie auch (15) direkt aus dem Dichloroxydimethylpurin durch 4stündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge

rauchender Salzsäure auf 130°: $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl_2 + 2H_2O = (CH_3)_2 \cdot C_5N_4O_3H_2 + 2HCl$.

Schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird leicht gelöst von Alkalien und Ammoniak. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung selbst in Siedhitze nicht. Ihr Ammoniaksalz wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. (Unterschiede von der α-Dimethylharnsäure.) Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 135° wird die Säure in Dichloroxydimethylpurin zurückverwandelt: $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4O_3H_2 + 2PCl_5 = (CH_3)_2 \cdot C_5N_4OCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin: $(CH_3)_2 \cdot C_5N_4O_3H_2 + 5H_2O = 3CO_2 + 2NH_3 + NH_2 \cdot CH_3 + C_3H_7NO_2$. Die Oxydation mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure führt zu Cholestrophan (15). Von Salpetersäure oder Chlorwasser wird auch diese Dimethylharnsäure leicht angegriffen, liefert dabei aber nur sehr geringe Mengen einer alloxanähnlichen Substanz, dagegen als Hauptprodukt ein Mesoxalsäurederivat, $C_7H_{10}N_4O_5$ (»Oxy = β-Dimethylharnsäure«) (123, 15).

Oxy=β-Dimethylharnsäure, $C_7H_{10}N_4O_5$ (15). Man übergiesst 2 Thle. β-Dimethylharnsäure mit 3 Thln. rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1·19) und 4 Thln. Wasser und trägt in das auf 80° erwärmte Gemenge allmählich 0·5 Thle. Kaliumchlorat ein. Aus der mit wenig Wasser verdünnten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen in der Kälte die Oxydimethylharnsäure in grossen, farblosen Krystallen ab. Schmp. 173—174°. Schon durch Kochen mit Wasser wird die Verbindung unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt und in sehr leicht lösliche Produkte übergeführt. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie in Mesoxalsäure, Harnstoff und anscheinend Dimethylharnstoff.

Trimethylharnsäure, $C_5H(CH_3)_3N_4O_3$ (15). Während eine weitere Methylirung der α-Dimethylharnsäure bisher nicht gelungen ist, erhält man aus der β-Dimethylharnsäure eine trimethylirte Säure, wenn man ihr neutrales Bleisalz mit Methyljodid und der doppelten Menge Aether 8 Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzt (15).

Der gelbe Röhreninhalt wird mit Wasser (60 Thln. auf 1 Thl. Bleisalz) ausgekocht, das heisse Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak bis fast zur Trockne verdampft, wobei sich die Trimethylharnsäure als weisse, krystallinische Masse abscheidet. Sie wird mit kaltem Wasser gewaschen und nochmals durch Verdampfen ihrer ammoniakalischen Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs wieder abgeschieden.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nädelchen, ist wenig löslich in Alkohol oder Chloroform, leicht in concentrirter Salzsäure. Verdünnte Alkalien lösen sie sehr leicht; durch concentrirtes Alkali werden die betreffenden Salze in feinen Nadeln gefällt. Ammoniak löst die Säure viel leichter, als Wasser, entweicht aber vollständig beim Eindampfen.

Die Säure schmilzt bei 345° unter schwacher Bräunung und sublimirt in höherer Temperatur grossentheils unzersetzt. Sie giebt die Murexidreaction. Ihre ammoniakalische Lösung bleibt mit Silberlösung in der Wärme klar und scheidet beim Erkalten eine Verbindung der Säure mit Silber und Ammoniak ab, welche in heissem Wasser wieder löslich ist und mit überschüssigem Silbernitrat einen gelblichen, gallertartigen Niederschlag giebt.

Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° wird die Trimethylharnsäure in ein leicht lösliches, krystallisirbares, bei 330° schmelzendes Produkt übergeführt.

Ihr Silbersalz, $C_5H_9AgN_4O_3$, wird in feinen, weissen Nadeln ausgeschieden, wenn man

die stark ammoniakalische Lösung der Säure mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und dann das Ammoniak wegkocht.

Tetramethylharnsäure, $C_5(CH_3)_4N_4O_3$ (15). Durch anhaltendes Erhitzen des trimethylharnsauren Silbers mit Methyljodid auf 100° erhalten. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht, das Filtrat verdampft und der Rückstand aus heissem Alkohol krystallisirt.

Feine, weisse Nadeln, bei 218° schmelzend, unzersetzt destillirbar. Sehr leicht löslich in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser leicht in siedendem Chloroform, weniger in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Verbindung hat keinen Säurecharakter mehr. Sie wird durch Alkalien aus ihrer wässrigen Lösung unverändert ausgeschieden, in der Wärme übrigens, und langsam auch schon in der Kälte, durch Alkalien unter Freiwerden von Methylamin zerstört. Sie giebt die Murexidreaction. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° entsteht nur Methylamin, kein Ammoniak.

Diäthylharnsäure, $C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$ (61). Entsteht neben Triäthylharnsäure bei anhaltendem Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit Aethyljodid auf 100—120°. Durch kalten Aetherweingeist, worin sie unlöslich ist, kann sie von der Triäthylharnsäure getrennt werden. Sie krystallisirt aus Wasser in kurzen. stumpfen, sublimirbaren Nadeln.

Triäthylharnsäure, $C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$ (61), bildet sich durch weitere Einwirkung von Aethyljodid auf die vorige Verbindung und daher auch neben dieser beim Erhitzen von harnsaurem Blei mit Aethyljodid. Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Leicht sublimirbar. Durch Erhitzen der Lösung in Salzsäure entsteht unter Gasentwicklung eine in rhombischen Tafeln krystallisirbare Säure, welche noch dieselbe Zusammensetzung, wie die Triäthylharnsäure besitzen soll.

Sarkosinharnsäure, $C_5H_3N_4O_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 + 2H_2O$ (138, 139), entsteht beim Zusammenschmelzen von Harnsäure und Sarkosin.

Darstellung. Harnsäure wird mit überschüssigem Sarkosin ($1\frac{1}{2}$ Thln.) im Oelbade auf 210° erhitzt. Die Masse wird teigig und entwickelt Wasserdampf, worauf sie aus einem Gemenge von Sarkosinharnsäure und Sarkosinanhydrid besteht. Aus heissem Wasser krystallisirt die erstere, während das Anhydrid in der Mutterlauge bleibt. Durch Zusatz von essigsaurem Blei und Schwefelwasserstoff lässt sich die Säure entfärben (139).

Prismatische Krystalle, die bei 100° wasserfrei werden und sich in hoher Temperatur ohne Schmelzung zersetzen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Wasser, in Alkalien und concentrirten Säuren. Aus der heissen Salpetersäurelösung krystallisirt die Verbindung unverändert, bleibt auch aus der Salzsäurelösung beim Verdunsten im freien Zustande zurück und wird aus ihrer Lösung in Schwefelsäure durçh Wasserzusatz abgeschieden. Sie giebt die Murexidreaction und reducirt in der Wärme langsam die alkalische Kupferlösung. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 110° oder mit Wasser auf 150° zerfällt sie in Harnsäure und Sarkosin.

Die Sarkosinharnsäure besitzt nur in sehr geringem Grade die Eigenschaften einer Säure. Ihre Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten ein krystallisirbares Salz, aus welchem aber schon bei 100° alles Ammoniak entweicht. Die Alkalisalze bleiben beim Verdunsten als glasige, alkalisch reagirende Massen zurück. — $C_5H_7N_5O_4Ag_2$ entsteht als weisser, amorpher Niederschlag beim Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung der Säure. — Auch durch essigsaures Blei wird diese Lösung gefällt.

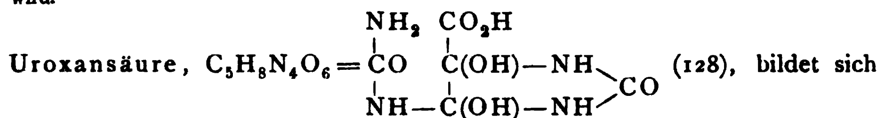
Während die Sarkosinharnsäure mit Mineralsäuren keine Salze bildet, scheiden sich beim Uebergiessen derselben mit concentrirter Essigsäure oder Ameisensäure aus der entstehenden Lösung sofort krystallinische Verbindungen ab, die sich aber nicht ohne Säureverlust trocknen lassen.

Bromsarkosinmesoharnsäure, $C_5H_2N_3O_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot CH_3$ (139), entsteht beim

Behandeln einer warmen, wässrigen Lösung der Sarkosinharnsäure mit einem kleinen Ueberschuss von Brom: $C_8H_9N_5O_4 + Br_2 + H_2O = C_8H_7N_4O_5Br + NH_4Br$. Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten in schweren, farblosen, rechtwinkligen Tafeln aus. Schwer löslich in Wasser, leicht in Barytwasser. Ein Ueberschuss des letzteren erzeugt sofort Brombarium, oxalsaures Barium, das lösliche Bariumsalz einer schwer löslichen und das unlösliche Salz einer leicht löslichen stickstoffhaltigen Säure.

Durch Schwefelwasserstoff, sowie durch Ammoniak wird die Verbindung durch Entziehung des Broms in Sarkosinmesoharnsäure übergeführt: $C_8H_7N_4O_5Br + H_2S = C_8H_8N_4O_5 + S + HBr$. — $3C_8H_7N_4O_5Br + 2NH_3 = 3C_8H_8N_4O_5 + 3Br + N_2$.

Diese Sarkosinmesoharnsäure, $C_5H_2N_3O_4 \cdot CO \cdot CH_2 . NH \cdot CH_3$ (139), krystallisirt in Nadeln oder rhombischen Tafeln, löst sich leicht selbst in kaltem Wasser, nicht in Alkohol. Durch Erhitzen mit Wasser, Salzsäure oder Ammoniak auf 150° wird sie nicht verändert. Sie wirkt stark reducirend. In der Kalischmelze wird Sarkosin abgespalten. Bromwasser erzeugt wieder die vorige Verbindung, Chlorwasser die entsprechende Chlorsarkosinmesoharnsäure. Die Sarkosinmesoharnsäure schmeckt sauer und zersetzt kohlensaure Salze. Ihr Ammoniaksalz, $C_8H_7(NH_4)N_4O_5$, bildet leicht lösliche, feine Nadeln. Seine Lösung wird durch salpetersaures Silber erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt, wobei das secundäre Silbersalz, $C_8H_6Ag_2N_4O_5$, als amorpher, leicht braun werdender Niederschlag entsteht. Mit Essigsäure bildet die Säure ein in Essigsäure schwer lösliches Acetat, $C_8H_8N_4O_5 \cdot C_2H_4O_2$, welches durch Wasser zersetzt wird.



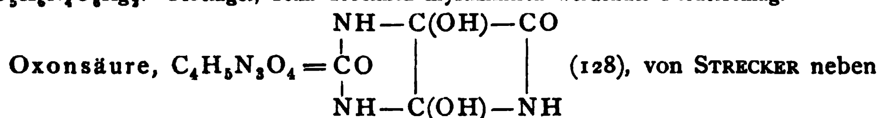
Uroxansäure, $C_5H_8N_4O_6$ = (128), bildet sich durch Oxydation der Harnsäure, wenn diese in alkalischer Lösung monatelang bei gewöhnlicher Temperatur (97, 100), oder kürzere Zeit in gelinder Wärme (103) der Einwirkung kohlensäurefreier Luft ausgesetzt wird: $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_5H_8N_4O$.

Darstellung. Man lässt eine Lösung von 5 Grm. Harnsäure in 200 Cbcm. 10 proc. Kalilauge etwa 5 Tage lang, nämlich bis Salzsäure nur wenig Harnsäure mehr fällt, bei 40—50° an kohlensäurefreier Luft stehen, neutralisirt mit Essigsäure und verdunstet bei 30—40° bis zur beginnenden Krystallisation (103), oder fällt aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung durch Alkohol uroxansaures Kalium und zersetzt dieses durch Salzsäure (140, 102, vergl. 101).

Kurze Prismen oder Tetraëder. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Säure in Kohlensäure, Harnstoff und Allantursäure (128, 141): $C_5H_8N_4O_6 = CO_2 + CON_2H_4 + C_3H_4N_2O_3$.

Die Uroxansäure ist zweibasisch.

Salze: $C_5H_6N_4O_6(NH_4)_2$. Vierseitige Täfelchen. Unlöslich in Alkohol. — $C_5H_6N_4O_6K_2 + 3H_2O$. Vierseitige Blätter. Leicht löslich in heissem, nur mässig leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_6N_4O_6Ba + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heissem Wasser. — $C_5H_6N_4O_6Ca + 4H_2O$. Aus glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag. — $C_5H_6N_4O_6Ag_2$. Flockiger, beim Trocknen krystallinisch werdender Niederschlag.



Oxonsäure, $C_4H_5N_3O_4$ = (128), von Strecker neben der Uroxansäure erhalten bei der Oxydation alkalischer Harnsäurelösung an der Luft. Von Medicus weiter untersucht (101). Sie bildet sich unter Austritt von Kohlensäure und Ammoniak: $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$.

Die bei gewöhnlicher Temperatur nach etwa 6 Monaten entstandene harnsäurefreie Lösung wird zur Krystallisation eingedampft, wobei sich zuerst oxon-

saures Kalium abscheidet. Dasselbe wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt. Die freie Oxonsäure ist nicht darstellbar. Bei der Behandlung ihrer Salze mit Säuren zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Glyoxalylharnstoff: $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_3H_4N_2O_3$.

Die Oxonsäure ist zweibasisch.

Salze: $C_4H_3N_3O_4K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Concentrisch grupppirte Nadelu, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Das Salz wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich nahe über 120°. — $C_4H_4N_3O_4.K$. Durch Essigsäure aus der Lösung des neutralen Salzes fällbar. Feine Nadeln. — $C_4H_3N_3O_4Na_2(+\frac{1}{2}H_2O?)$ Mikroskopische Nadeln. — $C_4H_4N_3O_4(NH_4) + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $(C_4H_4N_3O_4)_2Ba + xH_2O$. Mikroskopische, büschelförmig gruppirte Nadeln (101).

Stryphninsäure, $C_4H_3N_5O_2$, (121). Wenn Harnsäure mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium erhitzt und dann Essigsäure hinzugefügt wird, so löst sich die Harnsäure unter Entwicklung von Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd, und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten stryphninsaures Kalium ab: $C_5H_4N_4O_3 + NO_2H = C_4H_3N_5O_2 + CO_2 + H_2O$. Die Mutterlauge enthält Allantoïn und Oxalsäure.

Die aus ihrem Kaliumsalz durch Salzsäure fällbare Stryphninsäure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, blassgelben, körnigen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Die Säure und ihre löslichen Salze schmecken bitter adstringirend. Bei der Behandlung mit reducirenden Mitteln (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure) entstehen matt carmoisinrothe Krystalle, $C_4H_3(NH_2)N_4O$?.

Salze: $C_4H_2N_5O_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_4H_2N_5O_2Na + H_2O$. — $(C_4H_2N_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. — $(C_4H_2N_5O_2)_2Sr + 6H_2O$. — $(C_4H_2N_5O_2)_2Ca + 2H_2O$. — $(C_4H_2N_5O_2)_2Mg + 6H_2O$. — $(C_4H_2N_5O_2)_2Pb$. — $(C_4H_2N_5O_2)_2Pb + PbO + 3H_2O$. —

Mit Ausnahme der Bleisalze sind diese Salze in heissem Wasser löslich und krystallisiren beim Erkalten in feinen, blassgelben Nadeln.

Urinilsäure, $C_8H_7N_7O_6$ (122).

Durch eine auf 70° erhitzte Mischung von Harnsäure mit der dreifachen Menge Wasser leitet man Salpetrigsäuredampf, bis fast alle Harnsäure gelöst ist, filtrirt, versetzt mit verdünnter Salzsäure bis zur Entfärbung, dampft auf die Hälfte und nach dem Abfiltriren ausgeschiedener gelber Flocken bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen, wobei rohe Urinilsäure zurückbleibt.

Leicht löslich in Alkalien und deren kohlensauren Salzen. Durch Salzsäure als schweres Krystallpulver fällbar, aus siedendem Wasser in kurzen, dicken, farblosen, wasserfreien Prismen krystallisirend. Unlöslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure. In warmer Salpetersäure (spec. Gew. 1·3—1·35) löst sich die Säure ohne Gasentwicklung, und beim Erkalten krystallisirt eine neue Säure in grünlichen, flachen Nadeln. Die Urinilsäure ist dreibasisch.

Salze: $C_8H_5N_7O_6K_2$. Grosse, farblose Prismen, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $(C_8H_4N_7O_6)_2Ba_3$ — $(C_8H_4N_7O_6)_2Sr$ — $(C_8H_4N_7O_6)_2Ca_3$ sind krystallinische. in Wasser und in Essigsäure unlösliche Niederschläge. —

$C_8H_5N_7O_6Cd + 3H_2O$. Weisses Krystallpulver. — $C_8H_5N_7O_6Cu + 4H_2O$. Schwer lösliche, kurze, feine, hellblaue Nadeln, die sich beim Trocknen grünlich schwarz färben. — $C_8H_5N_7O_6Ag_2$. Weisser, pulvriger Niederschlag. — $C_8H_4N_7O_6Ag_3$. Gelatinöser Niederschlag.

Alloxan, (Mesoxalylharnstoff), $C_4H_2N_2O_4 = \begin{array}{l} NH-CO \\ | \quad\quad\ | \\ CO \quad\ CO \\ | \quad\quad\ | \\ NH-CO \end{array}$. Das Alloxan wurde zuerst 1817 von BRUGNATELLI (143), durch Oxydation der Harnsäure mittelst Salpetersäure, Chlor oder Jod dargestellt und als »erythrische Säure« bezeichnet,

1838 von WÖHLER und LIEBIG (6) untersucht und Alloxan genannt. Es ist bei einem Falle von Darmkatarrh im Darmschleim gefunden (144), auch ist sein Vorkommen im Harn eines Herzkranken (145) behauptet worden. Es entsteht neben Harnstoff oder dessen Zersetzungsprodukten bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Harnsäure. (S. unter Harnsäure): $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CON_2H_4$. Aus Xanthin wurde es durch Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten (146): $C_5H_4N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CON_2H_4 + 4HCl$.

Darstellung. In ein auf 60—70° erwärmtes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. 1·42) mit 8—10 Thln. Wasser trägt man Harnsäure in kleinen Mengen ein, wobei man stets die völlige Lösung abwartet. Wenn sich die Lösung zwiebellroth färbt, erhitzt man zum Kochen und filtrirt. Zu dem Filtrat setzt man allmählich eine concentrirte, mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure vermischte Lösung von Zinnchlorür, solange noch Alloxantin gefällt wird, welches man mit kaltem Wasser wäscht und auf porösem Thon trocknet. Man rührt es dann mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·50 und 1 Thl. vom spec. Gew. 1·42 zu einem Brei an und lässt stehen, bis sich das Produkt leicht und vollständig in Wasser löst. Man trocknet den Brei auf porösen Thonplatten, erhitzt im Wasserbade, bis alle Salpetersäure entfernt ist und krystallisirt aus möglichst wenig siedendem Wasser um (147).

Beim Abkühlen seiner warm gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich das Alloxan in grossen, dem Schwerspath ähnlichen, aber triklinen (148) Krystallen mit 4 Mol. Wasser aus, die an der Luft leicht verwittern. Aus einer heissen Lösung krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser, wahrscheinlich als

$$\begin{array}{lcl} NH & - & CO \\ | & & | \\ CO & & C(OH)_2 \\ | & & | \\ NH & - & CO \end{array}$$

in monoklinen Prismen, die erst bei 150—160° unter beginnender Braunrothfärbung wasserfrei werden (149). Leicht löslich in Wasser. Die Lösung schmeckt salzig und adstringirend, röthet Lackmus, färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und ertheilt ihr einen unangenehmen Geruch. Durch Salpetersäure, worin es unlöslich ist, wird das Alloxan aus der wässrigen Lösung gefällt. In reinem Zustande lässt es sich unverändert aufbewahren; wenn es aber Salpetersäure enthält, zersetzt es sich unter Bildung von Alloxantin, Parabansäure und anderen Produkten (152—155). In ähnlicher Weise wird es durch längeres Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt (150). Mit wässrigem Ammoniak erwärmt, giebt es eine Gallerte von mykomelinsaurem Ammoniak (6), für sich auf 170° erhitzt, zerfällt es in Hydurilsäure, Oxalsäure, Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd (151). Siedende verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Kohlensäure und Parabansäure (6). Beim Erwärmen mit Wasser und Bleisuperoxyd entstehen Kohlensäure und Harnstoff (6). Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Natriumamalgam führen das Alloxan zunächst in Alloxantin, dann in Dialursäure über (6). Aus kalter, wässriger, schwefliger Säure krystallisirt Alloxan unverändert heraus; beim Erwärmen entsteht Alloxantin (156). Beim Kochen einer mit schwefliger Säure und dann mit Ammoniak versetzten Alloxanlösung entsteht thionursaures Ammoniak (6). Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet das Alloxan krystallisirbare Verbindungen (157 156). Beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure entsteht viel saures hydurilsaures Ammoniak (158, vergl. 151). Cyankalium giebt mit wässriger Alloxanlösung dialursaures und oxalursaures Kalium (159). Durch Blausäure und Ammoniak entstehen dialursaures Ammoniak und Oxaluramid (Oxalan) (160). Die Entstehung des letzteren als weisser Niederschlag kann zur Nachweisung des Alloxans in thierischen Flüssigkeiten dienen (161). Mit Eisenoxydulsalzen giebt Alloxan eine tief indigblaue Färbung (6).

Alkalien führen das Alloxan zunächst in Alloxansäure über, welche dann beim Kochen der Mischung in Harnstoff und Mesoxalsäure (bei grosser Concentration Oxalsäure) gespalten wird (6). Auch Kalk- oder Barytwasser fällen direkt die Alloxansäuresalze (6). Beim Kochen von Alloxan mit überschüssigem essigsaurem Blei scheidet sich mesoxalsaures Blei aus, während Harnstoff in Lösung bleibt (6).

Alanin wird beim Erwärmen mit Alloxan durch dieses zu Kohlensäure und Acetaldehyd oxydirt, wobei das Alloxan in Murexid übergeht. Ebenso werden andere Amidosäuren oxydirt, z. B. entstehen aus Leucin Kohlensäure und Valeraldehyd (162). Ueber die Einwirkung auf Anilin, Coniin, Nicotin s. (163). Durch Behandlung mit salpetrigsauren Salzen und Essigsäure wird das Alloxan in Oxalursäure übergeführt (121). Mit salzsaurem Hydroxylamin liefert es Violursäure (176). Mit Thiophen giebt es einen tiefblauen Farbstoff (177).

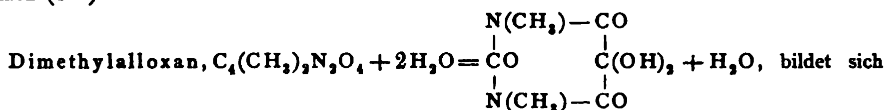
Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien: $C_4H_2N_2O_4 + SO_3H(NH_4) + H_2O$. — $C_4H_2N_2O_4 + SO_3HNa + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_4H_2N_2O_4 + SO_3HK + H_4O$ (156).

Eine Quecksilberverbindung, $C_4H_2N_2O_4 + HgO + 7H_2O$, entsteht beim Auflösen von Quecksilberoxyd in warmer Alloxanlösung, oder beim Versetzen der letzteren mit salpetersaurem Quecksilberoxyd als weisses Pulver, welches bei 100° unter Gelbfärbung 6 Mol. Wasser verliert (164).

Alloxansilber, $C_4N_2O_4Ag_2$, wird durch Zusatz von Silbernitrat und wenig Ammoniak aus Alloxanlösung gefällt (140).

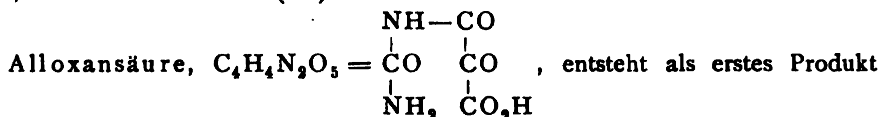
Methylalloxan, $C_4H(CH_3)N_2O_4$, entsteht neben Harnstoff aus der α-Methylharnsäure durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chlor (135, 15), wie das Alloxan aus der Harnsäure. Es bildet sich neben Methylharnstoff (146) bei der Behandlung von Theobromin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure (165, 166). Die reine Verbindung wurde nicht isolirt. Mit Alkalien giebt das Methylalloxan sofort Methylalloxansäure. Heisse Salpetersäure oder chlorsaures Kalium und Salzsäure führen es langsam in Methylparabansäure über (135). Mit Schwefelwassserstoff entsteht Dimethylalloxantin (146, 166).

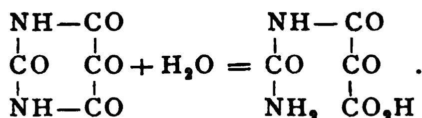
Die Verbindung, $C_4H(CH_3)N_2O_4 + SO_3HK + H_2O$, krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen (166).


Dimethylalloxan, $C_4(CH_3)_2N_2O_4 + 2H_2O =$ [Formel] $+ H_2O$, bildet sich neben Methylharnstoff bei der Behandlung von Caffeïn mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure: $C_8H_{10}N_4O_2 + O_2 + H_2O = C_6H_6N_2O_4 + C_2H_6N_2O$, entsteht auch bei der Oxydation von Amalinsäure durch Salpetersäure (167, 166, 146).

Sechsseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie verwittern an der Luft und hinterlassen im Vacuum über Schwefelsäure die wasserfreie Verbindung $C_6H_8N_2O_5$ als blassgelbes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver, welches sich schon unter 100° unter Aufblähung und Bräunung zersetzt.

Die Lösung färbt die Haut, sowie Holzfaser und Leinwand roth. Mit Eisenvitriol und etwas Ammoniak entsteht eine tief indigblaue, mit Eisenchlorid eine braune Färbung (166). Schwefelwasserstoff führt das Dimethyloxallan in Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) über (146). Die Verbindung des Dimethylalloxans mit saurem schwefligsaurem Kalium, $C_6H_6N_2O_4 + SO_3KH$, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, viereckigen Tafeln. Bei 20° in 13·86 Thln. Wasser löslich, fast unlöslich in Alkohol (166).


Alloxansäure, $C_4H_4N_2O_5 =$ [Formel], entsteht als erstes Produkt der Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien aus dem Alloxan (6):

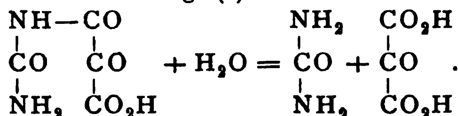


Darstellung. Man fällt aus Alloxanlösung durch überschüssiges Barytwasser alloxansaures Barium, behandelt dieses Salz zunächst mit unzureichender Schwefelsäure in der Wärme, fällt dann in der Kälte den Rest des Bariums bei 30—40° (7). Oder man benutzt die salpetersauren Mutterlaugen von der Krystallisation des Alloxans, versetzt dieselben mit überschüssigem kohlensaurem Kalk, trennt nach längerer Einwirkung das krystallinisch ausgeschiedene, saure alloxansaure Calcium durch Schlämmen von dem kohlensauren Salz, krystallisirt es aus heissem Wasser um, fällt seine mit Ammoniak neutralisirte Lösung durch essigsaures Blei und zerlegt das in Weingeist suspendirte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff (168).

Strahlige, aus harten, triklinen Nadeln bestehende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Die Alloxansäure zersetzt kohlensaure und essigsaure Salze (6) und löst Zink (6) und Cadmium (7) unter Wasserstoffentwicklung auf. Ihre Lösung schmeckt stark sauer, dann süsslich. Obgleich sie nur eine Carboxylgruppe enthält, zeigt sie sich zweibasisch, indem auch das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Metalle vertretbar ist (vergl. hierzu 114).

Beim Erhitzen schmilzt die Alloxansäure unter starkem Aufblähen und Entwicklung von Cyansäuredampf (7). Ihre alkoholische Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die wässrige Lösung aber zersetzt sich zwischen 60 und 100° unter Bildung von Kohlensäure, Oxalantin, Allantursäure (8, 169) und Hydantoin (169). Salpetersäure oxydirt sie zu Parabansäure (6). Mit Jodwasserstoff erhitzt liefert sie wesentlich Hydantoïn (169).

Beim Erwärmen der Alloxansäure mit Alkalien, auch schon beim Kochen ihres Barium- oder Calciumsalzes mit Wasser, wird sie unter Eintritt von Wasser in Harnstoff und Mesoxalsäure zerlegt (6):



Salze, $C_4H_3N_2O_5 \cdot NH_4$. Leicht lösliche, monokline Krystalle (7). — $C_4H_2N_2O_5(NH_4)_2$. Durch Alkohol fällbar. Giebt sehr leicht die Hälfte des Ammoniaks ab (7). — $C_4H_3N_2O_5K$. Durch Alkohol als körnig-krystallinisches Pulver fällbar (7). — $C_4H_2N_2O_5K_2$. Grosse, in Alkohol unlösliche Krystalle (7). — Natriumsalze konnten nicht in fester Form gewonnen werden (7). — $(C_4H_3N_2O_5)_2Ba + 2H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Krystallkrusten von saurer Reaktion (7). — $C_4H_2N_2O_5Ba + 4H_2O$. Durch Barytwasser aus warmer Alloxanlösung fällbar (6). Darstellung (7). Sehr schwer lösliches Krystallpulver. — $C_4H_2N_2O_5Sr + 4H_2O$. Schwer lösliche, kleine Nadeln (6). — $(C_4H_3N_2O_5)_2Ca + 6H_2O$. Glänzende, an der Luft verwitternde Krystalle, in etwa 20 Thln. Wasser löslich (7, 168). — $C_4H_2N_2O_5Ca + 5H_2O$. Körniges Krystallpulver, weniger schwer löslich als das Bariumsalz. — $C_4H_2N_2O_5Mg + 5H_2O$. Ziemlich lösliche Krystallkrusten. — $(C_4H_3N_2O_5)_2Zn + 4H_2O - 2C_4H_2N_2O_5Zn + ZnO + 4H_2O$. — $C_4H_2N_2O_5Ni + 2H_2O - (C_4H_3N_2O_5)_2Pb + 2H_2O$. Leicht lösliche, aus seideglänzenden Nadeln bestehende Warzen. Wird durch Alkohol in freie Alloxansäure und das Salz $2C_4H_2N_2O_5Pb + (C_4H_3N_2O_5)_2Pb + 7H_2O$ zerlegt, welches mit Wasser in saures Salz und das unlösliche neutrale Salz $C_4H_2N_2O_5Pb + H_2O$ zerfällt, — $C_4H_2N_2O_5Cu + 4H_2O$. Blaue Warzen, in 5—6 Thln. Wasser löslich. Die Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. — $C_4H_2N_2O_5Cu + Cu(OH)_2$. Unlösliches, blaugrünes Pulver (7). — $C_4H_2N_2O_5Ag_2$. Weisser Niederschlag (6).

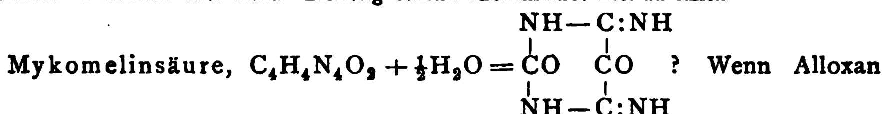
Methylalloxansäure, $C_4H_2(CH_3)N_2O_5$ (135). Aus der durch Oxydation der a-Methylharnsäure mit Salpetersäure gewonnenen, Methylalloxan enthaltenden Flüssigkeit wird nach dem

Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk durch vorsichtigen Ammoniakzusatz das Calciumsalz dieser Säure gelatinös gefällt.

Isoalloxansäure ($C_4H_4N_2O_5$?) ist eine Säure genannt worden, die durch Einwirkung von Alkalien auf vorher auf 260° erhitztes, roth gewordenes Alloxan (170), sowie auch durch Behandlung von Harnsäure mit Brom und Wasser (120) erhalten werden und blau oder roth gefärbte Salze bilden soll, vergl. auch (172). Sie ist vielleicht eine mit Murexid verunreinigte Alloxansäure (BAEYER).

Alluransäure, $C_5H_6N_4O_5 = C_5H_4N_4O_4 + H_2O$)? Krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von gleichen Theilen Alloxan und Harnstoff (140). Sternförmig gruppirte, farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. Schwache einbasische Säure. Giebt mit Jodwasserstoff Hydantoïn, bei der Oxydation mit Salpetersäure Parabansäure.

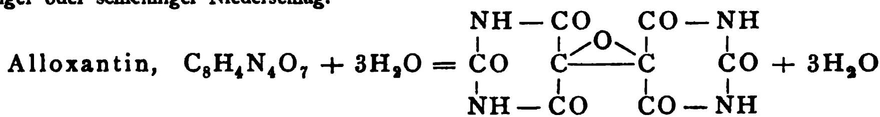
Durch Silbernitrat und etwas Ammoniak wird die krystallinische Verbindung $C_5H_5N_4O_5Ag$ gewonnen. Bleizucker fällt nicht. Bleiessig scheint alloxansaures Blei zu fällen.

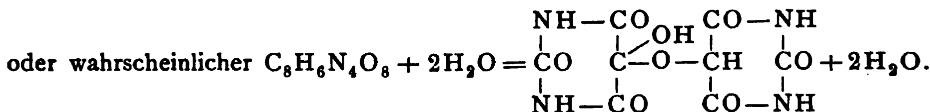


mit wässrigem Ammoniak gelinde erwärmt wird, so scheidet sich beim Erkalten mykomelinsaures Ammoniak als gelbliche Gallerte oder bei grösserer Concentration als braungelbes Pulver ab. Aus der heissen wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt verdünnte Schwefelsäure die Mykomelinsäure als gallertigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein gelbes, lockeres Pulver bildet (6). Mykomelinsäure scheint auch zu entstehen bei anhaltendem Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 160—190° (173), vergl. (174), sowie bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak (175).

Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Die gelbe Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz (173, 175). Mit rauchender Salpetersäure giebt die Mykomelinsäure einen krystallisirten Körper, der weder Aloxan, noch Parabansäure ist (140).

Die Alkalisalze krystallisiren incht. — Das Silbersalz, $C_4H_3N_4O_2Ag$, ist ein gelber, flockiger oder schleimiger Niederschlag.



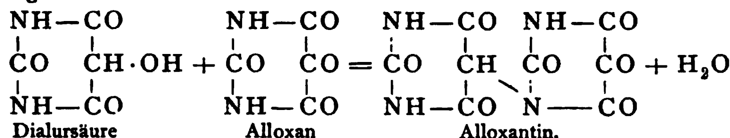


1838 von WÖHLER und LIEBIG (6), einerseits durch Behandlung von Harnsäure mit warmer, verdünnter Salpetersäure, andererseits durch Reduction des Alloxans mittelst Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder Zink und Salzsäure gewonnen. Es entsteht überhaupt aus dem Alloxan durch gelinde, nicht bis zur Bildung von Dialursäure getriebenen Reduction: $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7$. Es ist ferner ein Produkt der freiwilligen Zersetzung salpetersäurehaltigen Alloxans (152—155), bildet sich auch bei kurzem Kochen von Alloxan mit verdünnter Schwefelsäure oder starker Salzsäure (6). Es entsteht aus der Dialursäure durch Oxydation an der Luft (6), und bildet sich durch directe Vereinigung von Dialursäure und Alloxan beim Mischen ihrer Lösungen (6).

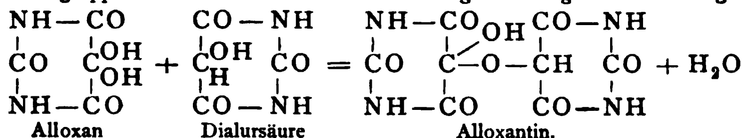
Darstellung: S. unter Alloxan.

Das Alloxantin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, schief rhombischen Prismen oder Täfelchen. Aus einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Lösung von dialursaurem Ammoniak scheidet sich an der Luft Alloxantin in einer anderen Krystallform (6), nämlich in Pseudomorphosen nach Dialursäure (178) ab. In kaltem Wasser ist das Alloxantin schwer löslich. Die Lösung reagirt schwach sauer, aber das Alloxantin bildet keine Salze. Barytwasser erzeugt in der Lösung einen schön veilchenblauen Niederschlag (Reaction), der sich beim Erhitzen unter Bildung von dialursaurem und alloxansaurem Barium entfärbt. Bei 100° wird das krystallisirte Alloxantin nicht verändert; bei 150° verliert es 3 Mol. Wasser; bei 170° wird es zersetzt unter Bildung von Hydurilsäure, Ammoniak, Oxalsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Aehnliche Zersetzung erleidet es beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° (173). Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, wird es in Alloxan verwandelt. Silbersalze, selenige Säure, Osmiumsäure werden, indem sie dieselbe Oxydation bewirken, durch Alloxantin reducirt. Reductionsmittel (Natriumamalgam, Zinnchlorür, in der Hitze auch Schwefelwasserstoff) führen das Alloxantin in Dialursäure über (6). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht saures hydurilsaures Ammoniak (158). Erhitzt man mit concentrirter Schwefelsäure auf 120°, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und versetzt mit Wasser, so scheidet sich ein schwer lösliches Pulver ab, welches beim Kochen mit Wasser in Barbitursäure und Parabansäure zerfällt (158). Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure entsteht Allitursäure (8). Wird Ammoniakgas über trocknes Alloxantin geleitet, so entsteht Murexid. Auch an der Luft röthet sich Alloxantin allmählich durch Anziehen von Ammoniak, und eine warme Alloxantinlösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak vorübergehend purpurroth. Wird Alloxantin mit wässrigem Ammoniak wiederholt in mässiger Wärme an der Luft verdunstet, so geht es allmählich vollständig in oxalursaures Ammoniak über. Bei anhaltendem Sieden mit wässrigem Ammoniak unter Abschluss der Luft entsteht Uramil. Durch Kochen von Alloxantin mit Salmiaklösung werden Uramil und Alloxan gebildet: $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 + HCl$ (6).

Constitution. Die Entstehung des Alloxantins aus Dialursäure und Alloxan deutete man früher in folgender Weise:



Da aber aus Dimethyldialursäure und Dimethylalloxan in ganz entsprechender Weise Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) entsteht (166), so muss man schliessen, dass in dem Alloxantin noch vier NHgruppen enthalten sind und seine Bildung nach folgender Gleichung geschieht:



Alloxantinharnstoff, $4CO(NH_2)_2 + C_8H_4N_4O_7 + 4H_2O$(?) glaubt HLASIWETZ (179) aus den gemischten Lösungen von Alloxantin und Harnstoff krystallisirt erhalten zu haben. Vergl. dagegen (140).

Isoharnsäure, $C_5H_4N_4O_3 = CO{<}^{NH-CO}_{NH-CO}{>}CH \cdot N:C:NH$ (?) entsteht neben Alloxan beim Kochen von 2 Thln. Alloxantin mit 1 Thln. Cyanamid in möglichst concentrirter wässriger Lösung (180): $C_8H_4N_4O_7 + CN_2H_2 = C_5N_4H_4O_3 + C_4H_2N_2O_4$.

Schweres, der Harnsäure ähnliches Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in kohlensauren Alkalien, daraus durch Salzsäure gallertartig fällbar. Reducirt kohlensaures Silber bei gewöhnlicher Temperatur. Wird auch schon durch Jod und Wasser, sowie in alkalischer Lösung durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt (181).

Methylderivate des Alloxantins.

Methylalloxantin, $C_8H_5(CH_3)N_4O_8 + 3H_2O$ (182). Entsteht als krystallinischer, aus Blättchen bestehender Niederschlag beim Vermischen concentrirter Lösungen von Dialursäure und Methylalloxan.

Symmetrisches Dimethylalloxantin, $C_8H_4(CH_3)_2N_4O_8 + 4\,H_2O$ (166). Durch Reduction des Methylalloxans mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen. Irisirende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether (166). Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Monomethylparabansäure (146).

Unsymmetrisches Dimethylalloxantin, $C_8H_4(CH_3)_2N_4O_8 + H_2O$ (182), entsteht als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen concentrirter Lösungen von Alloxan und Dimethyldialursäure.

Tetramethylalloxantin. (Amalinsäure) $C_8H_2(CH_3)_4N_4O_8$. Zuerst 1849 von ROCHLEDER (183) aus dem Caffeïn durch Oxydation mittelst Chlorwasser dargestellt. Auch durch Salpetersäure aus Caffeïn gewonnen (184). Bei der Anwendung von Chlor, besser von chlorsaurem Kalium und Salzsäure, entstehen neben Amalinsäure Cyanchlorid und Methylamin. (183). Die zunächst entstehenden Produkte sind aber Monomethylharnstoff nnd Dimethylalloxan (146). Aus letzterem wird dann die Amalinsäure gebildet. Schon GERHARDT (185) fasste die Amalinsäure als methylirtes Alloxantin auf. In der That entsteht sie sowohl durch Reduction des Dimethylalloxans mittelst Schwefelwasserstoff (167), wie beim Zusammenbringen von Dimethylalloxan mit Dimethyldialursäure (166) und bei der Oxydation der letzteren (166).

Darstellung. In eine Auflösung von 15 Thln. Caffeïn in 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. 1·19) und 45 Thln. Wasser trägt man bei einer Temperatur von etwa 50° in kleinen Mengen chlorsaures Kalium ein (etwa 7 Thle. binnen 1—2 Stunden), bis aus dem anfangs durch Ausscheidung von Chlorcaffeïn entstandenen Brei eine klare Lösung geworden ist. Diese verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, zerstört das überschüssige Chlor genau durch schweflige Säure und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Aus dem abfiltrirten Niederschlag von Amalinsäure und Schwefel kocht man die erstere mit viel Wasser aus (167). Die Amalinsäure krystallisirt beim Erkalten in kleinen, weissen Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Reaction nur schwach sauer. Sie theilt mit dem Alloxan und den übrigen Methylderivaten desselben die Eigenschaft, der Haut eine rothe Farbe und einen widrigen Geruch zu ertheilen.

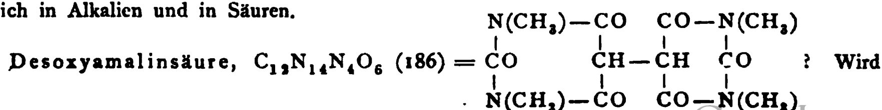
Mit Alkalien oder Baryt bildet sie dunkel veilchenblaue Verbindungen, die nur bei Ueberschuss der Säure ziemlich beständig sind. Mit Eisenvitriol und etwas Alkali giebt sie einen indigblauen Niederschlag. Beim Erhitzen färbt sie sich gelb, dann rothbraun, und liefert bei der trocknen Destillation neben anderen Produkten Desoxyamalinsäure (187, 186). Sie reducirt Silberlösung. Mit Chlorwasser oder Chlorsäuremischung entsteht Cholestrophan (Dimethylparabansäure) (187). Schwefelwasserstoff reducirt in der Hitze zu Dimethyldialursäure (166).

Stundenlang an der Luft mit Wasser gekocht zerfällt die Amalinsäure in Kohlensäure und Dimethyloxamid (166): $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + O_3 = 4CO_2 + 2C_2O_2\,(NH\cdot CH_3)_2$. In Berührung mit Luft und Ammoniak färbt sich die befeuchtete Amalinsäure roth, violett und endlich braunroth, indem sie sich in Murexoïn verwandelt. Mit saurem schwefligsaurem Ammoniak giebt sie eine schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung (188).

Cyamidoamalinsäure. $C_{13}H_{14}N_6O_7$ (189). Durch Kochen von 2 Thln. Amalinsäure mit 1 Thl. Cyanamid und 50 Thln. Wasser erhalten: $C_{12}H_{14}N_4O_8 + CN_2H_2 = C_{13}H_{14}N_6O_7 + H_2O$.

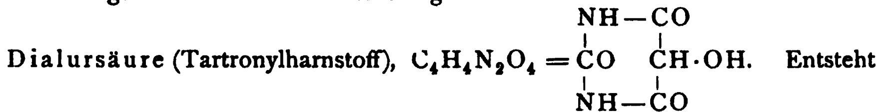
Kurze, glänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und in Säuren.

Desoxyamalinsäure, $C_{12}N_{14}N_4O_6$ (186) = ? Wird



aus den Produkten der trocknen Destillation von Amalinsäure gewonnen, indem man deren Gemenge mit der 20 fachen Menge Wasser auskocht, den Rückstand in Ammoniak löst und mit Salzsäure schwach ansäuert. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Eisessig, sowie in Alkalien. Schmilzt unter Bräunung bei 260° und destillirt theilweise unzersetzt. Salpetersäure oxydirt wesentlich zu Dimethylalloxan, Chromsäure zu Cholestrophan.

Allitursäure, $C_6H_6N_4O_4$ (8). Durch rasches Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure erhalten. Krystallinisches Pulver, in 15—20 Thln. siedendem Wasser löslich. Unzersetzt löslich in concentrirter Schwefelsäure. Heisse Salpetersäure wirkt nicht ein. Kalilauge löst unter Ammoniakentwicklung. Nach dem Kochen mit Kalilauge fällt Salzsäure eine neue Substanz als gelblich weissen Niederschlag.



Dialursäure (Tartronylharnstoff), $C_4H_4N_2O_4 = \begin{matrix} NH-CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CH\cdot OH \\ | \quad\quad | \\ NH-CO \end{matrix}$. Entsteht durch Reduction des Alloxans resp. des Alloxantins mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff in Siedhitze (6), mit Zinnchlorür (190) oder Natriumamalgam (190) auch durch Reduction der Dibrombarbitursäure mittelst Schwefelwasserstoff (191). Wird Alloxanlösung mit etwas Blausäure und dann so lange noch Aufbrausen erfolgt mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium versetzt, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während oxalursaures Salz in Lösung bleibt: $2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = C_4H_3N_2O_4K + C_3H_3N_2O_4K + CO_2$ (159), vergl. (192).

Darstellung. Man übergiesst 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. mässig concentrirter Salzsäure und setzt allmählich 3 Thle. fein gepulvertes chlorsaures Kalium hinzu, wobei die Masse sich nicht zu stark erwärmen und sich weder Kohlensäure noch Chlor entwickeln darf. Der erhaltene Brei von Alloxan wird in wenig warmem Wasser gelöst und die Lösung von der noch vorhandenen Harnsäure abfiltrirt (7). Man löst nun ein der angewandten Harnsäure gleiches Gewicht Zinn in überschüssiger starker Salzsäure, mischt die noch heisse Flüssigkeit mit der Alloxanlösung und fügt dann noch soviel Salzsäure hinzu, dass man für je 500 g. der Harnsäure 4 Liter Flüssigkeit erhält. Die ausgeschiedene Dialursäure wird nach 24 Stunden abfiltrirt, schnell gewaschen, ausgepresst und im Vacuum getrocknet (190).

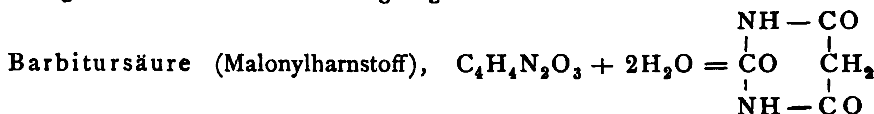
Kurze, vierseitige, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen, die sich im feuchten Zustande schon an der Luft leicht zu Alloxantin oxydiren. Mit Glycerin auf 150° erhitzt zerfällt die Dialursäure in Hydurilsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak (190). Mit Alloxan tritt sie direkt zu Alloxantin zusammen (6).

Die Dialursäure ist einbasisch. Von ihren normalen Salzen sind aber nur das Ammoniak- und das Kaliumsalz bekannt: $C_4H_3N_2O_4\cdot NH_4$ und $C_4H_3N_2O_4K$. Beide sind krystallisirbar, schwer löslich. Sie reduciren salpetersaures Silber schon in der Kälte.

Nach MENSCHUTKIN (192) entstehen aus der Dialursäure unter verschiedenen Bedingungen Salze, welche sich von einer zweibasischen Säure, $C_7H_{10}N_4O_{10}$, ableiten. So erhält man aus der Flüssigkeit, die durch Reduction heisser Alloxantinlösung mit Schwefelwasserstoff entsteht, durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium das in langen Nadeln krystallisirende Salz, $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$, durch fast genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Ammoniak das ähnlich krystallisirende Ammoniaksalz, $C_7H_8(NH_4)_2N_4O_{10}$. Ein Natriumsalz, $C_4H_3N_2O_4Na$, liess sich überhaupt nicht darstellen. Dagegen können die normalen dialursauren Salze, $C_4H_3N_2O_4K$ und $C_4H_3N_2O_4\cdot NH_4$, durch wiederholtes Umkrystallisiren der obigen Salze, $C_7H_8N_4O_{10}K_2$ und $C_7H_8N_4O_{10}(NH_4)_2$, bei Gegenwart von viel überschüssigem kohlensaurem Salz gewonnen werden.

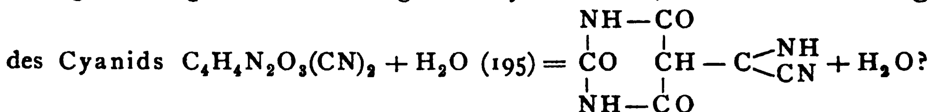
Alle genannten Salze, auch die normalen, liefern mit Chlorbarium das Salz, $C_7H_8N_4O_{10}Ba$, als krystallinischen Niederschlag.

Dialursaurer Harnstoff, $C_4H_4N_2O_4 \cdot CO(NH_2)_2$ (140), scheidet sich aus der gemischten Lösung von Dialursäure und Harnstoff allmählich in sternförmig gruppirten Krystallen aus. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung reagirt sauer.



Barbitursäure (Malonylharnstoff), $C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = \begin{matrix} NH - CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH - CO \end{matrix}$ $+ 2H_2O$. Zuerst von BAEYER (191) durch Jodwasserstoff oder Natriumamalgam aus der Dibrombarbitursäure dargestellt. Leichter wird sie erhalten, indem man Alloxantin mit der 3—4fachen Menge Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, und die durch Zusatz eines gleichen Volumen Wasser gefällte Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt wird (158). Synthetisch ist sie gewonnen durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid auf 100° (193).

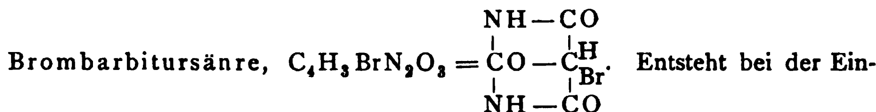
Grosse, rhombische Prismen, die über Schwefelsäure wasserfrei werden. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Schmilzt unter Zersetzung und verwandelt sich dabei zunächst in eine gelbe, unlösliche Masse. (Dibarbitursaures Ammoniak?) Giebt mit Brom Dibrombarbitursäure, mit rauchender Salpetersäure Nitrobarbitursäure (Dilitursäure), mit salpetrigsaurem Kalium Nitrosobarbitursäure (Violursäure) (191). Beim Erhitzen mit Glycerin auf 150° entsteht dibarbitursaures Ammoniak (191), beim Erhitzen mit Harnstoff malobiursaures Ammoniak (194). Durch Kochen mit Kalilauge wird die Barbitursäure in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak gespalten (191). Dicyan erzeugt in ihrer wässrigen Lösung unter Rothfärbung einen krystallinischen, farblosen Niederschlag



des Cyanids $C_4H_4N_2O_3(CN)_2 + H_2O$ (195) $= \begin{matrix} NH - CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CH - C\begin{matrix} NH \\ CN \end{matrix} \\ | \quad\quad | \\ NH - CO \end{matrix} + H_2O$?

Die Barbitursäure ist zweibasisch, liefert aber vorzugsweise saure Salze, welche sich aus der Säure und den betreffenden essigsauren Salzen erhalten lassen (191). Die durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome sind die direct an Kohlenstoff gebundenen der Malonylgruppe (196).

Salze, $C_4H_3N_2O_3 \cdot NH_4$. In kaltem Wasser sehr wenig lösliche Nadeln. — $C_4H_3N_2O_3K$, Nadeln, selbst in kaltem Wasser zienlich leicht löslich. — $C_4H_3N_2O_3Na$. Leicht lösliche kleine Krystalle. — $C_4H_2N_2O_3Na_2 + 2H_2O$. Weisse, amorphe Flocken, durch Fällung der Lösung von Barbitursäure in Natronlauge mit Alkohol erhalten. — $(C_4H_3N_2O_3)_2Ba + 2H_2O$. Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. — $(C_4H_3N_2O_3)_2Cu + 3H_2O$. Aus kleinen Prismen bestehender, grüner Niederschlag. — $C_4H_2N_2O_3Pb$. Krystallinischer Niederschlag (191). — $C_4H_3N_2O_3Ag$ und $C_4H_2N_2O_3Ag_2$, flockige Niederschläge (196).

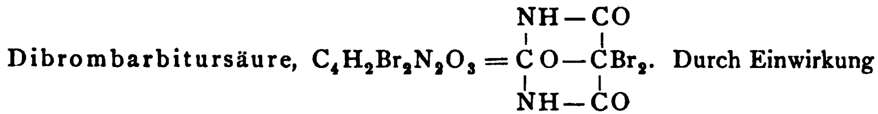


Brombarbitursänre, $C_4H_3BrN_2O_3 = \begin{matrix} NH - CO \\ | \quad\quad | \\ CO - C\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} \\ | \quad\quad | \\ NH - CO \end{matrix}$. Entsteht bei der Einwirkung von wässriger Blausäure auf Dibrombarbitursäure: $C_4H_2Br_2N_2O_3 + CNH = C_4H_3BrN_2O_3 + CNBr$, kann aus der letzteren auch durch Einwirkung von Metallen, Hydroxyden, Ammoniak oder essigsauren Salzen (Zink, Natriumamalgam, am besten Barytwasser) erhalten werden (191).

Aus kleinen Nadeln bestehende Krusten, schwer löslich in kaltem Wasser. Einbasisch.



$C_4H_2BrN_2O_3 \cdot NH_4$ (191). — $(C_4H_2BrN_2O_3)_2Zn + 8H_2O$ (191), vergl. (197).



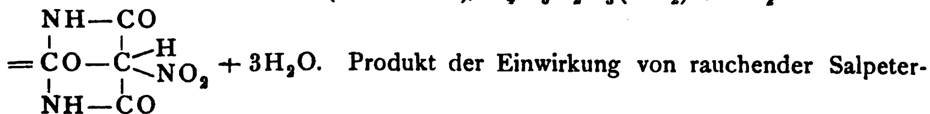
Dibrombarbitursäure, $C_4H_2Br_2N_2O_3 = \begin{matrix} NH-CO \\ | \quad\ | \\ CO-CBr_2 \\ | \quad\ | \\ NH-CO \end{matrix}$. Durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, Nitro- oder Nitrosobarbitursäure oder auf Hydurilsäure erhalten und zuerst als »Alloxanbromid« bezeichnet (198).

Für die Darstellung eignet sich am besten die Nitrosobarbitursäure, deren Bildung man übrigens mit derjenigen der Dibrombarbitursäure vereinigen kann: Man rührt Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei an und fügt Brom hinzu, bis nichts mehr aufgenommen wird. Beim Erhitzen lösen sich dann die entstandenen Krystalle unter Entwicklung von salpetriger Säure, und beim Erkalten krystallisirt die Dibrombarbitursäure. (80 § der angewandten Hydurilsäure.)

Die Säure krystallisirt am besten aus verdünnter Salpetersäure in farblosen, glänzenden Blättchen oder grösseren rhombischen Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein, wobei Alloxan entsteht. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Unzersetzt löslich in concentrirter Schwefelsäure.

In der Hitze schmilzt die Verbindung unter Entwicklung von Bromdampf zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen viel Gas entwickelt und eine schwarze Masse hinterlässt. Durch Reductionsmittel wird das erste Bromatom viel leichter eliminirt, als das zweite. Auch durch Einwirkung von Metallen, wie Zink, sowie von Barytwasser, und beim Erwärmen mit Blausäure entsteht Monobrombarbitursäure. Jodwasserstoff erzeugt zunächst Hydurilsäure, im Ueberschuss Barbitursäure. Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung giebt Dialursäure, in alkoholischer ein gelbes, schwefelhaltiges Pulver. Brom zersetzt die wässrige Lösung unter Bildung von Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff. Aehnlich wirkt Chlor. Alkalien erzeugen zunächst Monobrombarbitursäure und Tribromacetylharnstoff, worauf beim Erwärmen aus letzterem Bromoform entsteht (191).

Nitrobarbitursäure (Dilitursäure), $C_4H_3N_2O_3(NO_2) + 3H_2O$



$= \begin{matrix} NH-CO \\ | \quad\ | \\ CO-C{<}^{H}_{NO_2} \\ | \quad\ | \\ NH-CO \end{matrix} + 3H_2O$. Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure (191). Wird auch durch gewöhnliche Salpetersäure aus Hydurilsäure oder Nitrosobarbitursäure erzeugt (198). 1845 von SCHLIEPER entdeckt (8). Aus der Hydurilsäure entsteht sie neben Alloxan nach der Gleichung:
$C_8H_6N_4O_6 + 2NO_3H = C_4H_3N_2O_3(NO_2) + C_4H_2N_2O_4 + NO_2H + H_2O$.

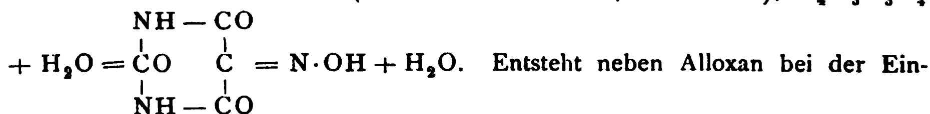
Farblose, quadratische Prismen oder Blättchen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger mit intensiv gelber Farbe löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Krystalle verwittern an der Luft. Mit Chlorkalk erwärmt liefert die Säure viel Chlorpikrin. Brom bildet mit in kaltem Wasser suspendirter Nitrobarbitursäure nur eine sehr lose Verbindung, deren wässriger Lösung schon durch Aether das Brom wieder entzogen wird. Erhitzt man aber die Säure mit Brom und wenig Wasser im geschlossenen Rohr auf 100°, so entstehen Dibrombarbitursäure, Bromwasserstoff und Salpetersäure. Von Schwefelwasserstoff wird die Nitrobarbitursäure nicht angegriffen, durch Jodwasserstoff aber zu Amidobarbitursäure (Uramil) reducirt. Beim Erhitzen mit Glycerin wird ein Theil der Säure zu Nitrosobarbitursäure reducirt. Ebenso beobachtet man diese bei der Einwirkung von warmer Cyankaliumlösung auf nitrobarbitursaures Eisen (198).

Die Nitrobarbitursäure ist dreibasisch, bildet aber vorzugsweise saure (primäre) Salze. Diese sind weiss oder gelb und mit Ausnahme des Natriumsalzes schwer löslich oder unlöslich. Sie sind ausserordentlich beständig. Mineralsäuren scheiden aus ihnen nicht die Säure ab.

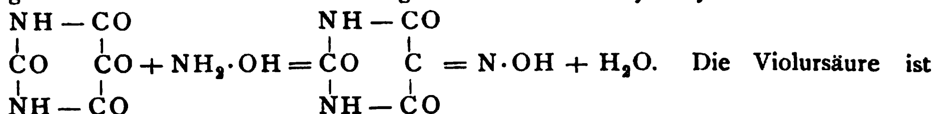
Reactionen. Die Nitrobarbitursäure löst sich in Wasser und besonders in verdünnter Kalilauge mit intensiv gelber Farbe. Mit Ammoniaksalzen giebt sie einen weissen, mit Eisenvitriol einen aus Nadeln bestehenden, ebenfalls weissen, mit essigsaurem Silber einen citronengelben Niederschlag.

Salze (198), $C_4H_2N_3O_5 \cdot NH_4$. Sehr schwer löslicher, weisser Niederschlag, der aus viel heissem Wasser in kleinen Krystallen erhalten wird. — $C_4H_2N_3O_5K$ scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn die Lösung der Säure in Kalilauge mit Salzsäure versetzt wird. — $C_4HN_3O_5K_2$ (8, 198) wird durch Zusatz von Alkohol zur heissen, kalischen Lösung der Säure in schön gelben, kugelig gruppirten Nadeln erhalten. Unlöslich in Alkohol und starker Kalilauge. Wasser zersetzt es zum Theil in saures Salz. Das Salz explodirt beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure. Auch beim Erhitzen desselben tritt Verpuffung ein, wobei ohne Abscheidung von Kohle Cyansäure, cyansaures Kalium und Kohlensäure entstehen. — $C_4H_2N_3O_5Na + 2H_2O$ krystallisirt aus der gemischten, heissen, concentrirten Lösung von Nitrobarbitursäure und essigsaurem Natrium in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. — Das Bariumsalz scheidet sich beim Zusammenbringen der Säure mit essigsaurem Barium in feinen Nadeln aus, welche nicht durch Schwefelsäure, wohl aber durch schwefelsaure Salze zersetzt werden. Durch Chlorbarium wird es in die gut krystallisirbare, schwer lösliche Verbindung $C_4H_2N_3O_5BaCl + H_2O$ übergeführt. — $(C_4H_2N_3O_5)_2Ca + 4H_2O$. Aus feinen, weissen Nadeln bestehender Niederschlag. — $(C_4H_2N_3O_5)_2Fe + 8H_2O$. Sehr schwer löslicher, aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag. — $(C_4H_2N_3O_5)_6Fe_2 + 18H_2O$. Aus der Lösung der Säure durch Fällen mit Eisenchlorid erhalten. Kleine, hellgelbe Warzen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Explodirt über 120°. — $(C_4H_2N_3O_5)_2Cu + 6H_2O$. Grünlich weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Wird über 100° wasserfrei und schön hellgrün. Explodirt in höherer Temperatur. — Bleisalz. Gelblich weisser Niederschlag. — $C_4H_2N_3O_5Ag$. Farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. — $C_4N_3O_5Ag_3$ wird aus der Lösung der Säure durch eine heisse Lösung von überschüssigem essigsaurem Silber als citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag gefällt. Explodirt in der Hitze.

Nitrosobarbitursäure (Isonitrosobarbitursäure, Violursäure), $C_4H_3N_3O_4$



Entsteht neben Alloxan bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) auf Hydurilsäure: $C_8H_6N_4O_6 + NO_3H = C_4H_3N_3O_4 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ (198). Sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf Barbitursäure (191), von warmer Cyankaliumlösung auf dilitursaures Eisen, sowie beim Erhitzen der freien Dilitursäure mit Glycerin (198). Ceresole (199) gewann sie auch durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Alloxan:



Die Violursäure ist hiernach eine Isonitrosoverbindung und nicht, wie bis dahin angenommen wurde, eine wirkliche Nitrosoverbindung mit der Gruppe $=C{<}^{H}_{NO}$.

Darstellung. Man rührt Hydurilsäure mit Wasser zu einem dünnen Brei an und fügt eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Beim Erwärmen der entstandenen rothen Masse nimmt diese durch Bildung von violursaurem Kalium eine tief veilchenblaue Färbung an. Man fügt nun abwechselnd etwas Essigsäure und salpetrig-

saures Kalium hinzu, bis sich nur noch eine schwache Gasentwicklung zeigt, lässt erkalten und filtrirt die rothe Mutterlauge von den schön dunkelblauen Krystallen des violursauren Kaliums ab. Zu der heissen wässrigen Lösung des gewaschenen Salzes setzt man überschüssiges Chlorbarium, zersetzt den in heissem Wasser suspendirten rothen Niederschlag genau mit Sehwefelsäure und verdampft das Filtrat bei 60—70° zur Krystallisation. Ausbeute: $\frac{4}{5}$ der angewandten Hydurilsäure (198).

Die Violursäure krystallisirt in glänzenden, fast farblosen Rhombenoctaëdern, von denen die grösseren Exemplare bald undurchsichtig werden. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser oder Weingeist. Ueber 100° entweicht das Krystallwasser. In stärkerer Hitze entwickeln sich salpetrige Dämpfe, und es bleibt ein braunrother Rückstand. Die wässrige Lösung der Säure zersetzt sich über 60°. Beim Erwärmen mit Chlorkalk liefert sie Chlorpikrin. Beim Erwärmen mit schwefligsaurem Ammoniak entsteht thionursaures Ammoniak. Brom erzeugt Dibrombarbitursäure. Reducirende Mittel (Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff) führen die Violursäure in Amidobarbitursäure (Uramil) über (198). Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure Nitrosomalonsäure (13) d. h. Isonitrosomalonsäure (200). Salpetersäure oxydirt zu Nitrobarbitursäure (198, vergl. 199). Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten (199).

Die Violursäure ist eine starke, einbasische Säure. Sie zersetzt essigsaure Salze. Ihre Salze zeichnen sich durch mannigfache, sehr schöne Färbungen aus. Eine sehr intensiv dunkelblaue Färbung giebt die Säure mit Eisenoxydulsalzen (198).

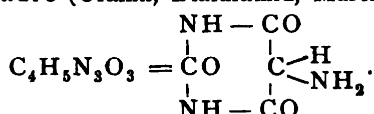
Salze (198). $C_4H_2N_3O_4 \cdot NH_4$, dunkelblaue Prismen, aus Violursäure und essigsaurem Ammoniak zu erhalten. — $C_4H_2N_3O_4K + 2H_2O$ krystallisirt in tief blauen Prismen oder Blättern. In heissem Wasser viel leichter als in kaltem mit violetter Farbe löslich. Kalilauge fällt diese Lösung roth. Trägt man das Kaliumsalz in heisse, concentrirte Salzsäure ein, so krystallisiren beim Erkalten farblose, in Alkohol schwer lösliche Prismen der Verbindung $2(C_4H_3N_3O_4 \cdot KCl) + HCl + 6H_2O$, die durch essigsaures Kalium wieder in das ursprüngliche Salz verwandelt werden. — Natriumsalz. Aus kurzen, rothen Nadeln bestehende Warzen; leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_4H_2N_3O_4)_2Ba + 4H_2O$, glänzende, rothe quadratische Tafeln, in kaltem Wasser fast unlöslich. — Calciumsalz. Ziegelrothe Krystalle. — $(C_4H_2N_3O_4)_2Mg + 6H_2O$. Kleine, harte, glänzende, purpurrothe Krystalle. Sehr schwer löslich. — Eisenoxydulsalz. Wird durch Mischen von Violursäure mit essigsaurem Eisenoxydul und Zusatz von Alkohol in sechsseitigen Tafeln von rothem Metallglanz erhalten, die sich in Wasser leicht mit intensiv dunkelblauer Farbe lösen. — Kupfersalz. Amorpher, olivengrüner Niederschlag. — $(C_4H_2N_3O_4)_2Pb + 4H_2O$. Kleine, schwer lösliche, schön rothe Krystalle (198). — $C_4H_2N_3O_4Ag$, gelatinöser, violetter Niederschlag (198, 201).

Violantin (Nitroisonitrosobarbitursäure), $C_8H_6N_6O_9 + 4H_2O$ (198). Entsteht durch direkte Vereinigung von Dilitursäure und Violursäure. Mischt man heisse, concentrirte Lösungen der beiden Körper, so krystallisirt beim Erkalten neben denselben Violantin heraus. Letzteres bildet sich daher auch als Zwischenprodukt, wenn Violursäure oxydirt oder Dilitursäure reducirt wird, oder wenn man Hydurilsäure mit schwacher Salpetersäure erwärmt. [Darstellung (198).]

Gelblich weisses, körnig krystallinisches Pulver. Unlöslich in Aether. Beim Versuch des Umkrystallisirens aus Wasser spaltet es sich in Violursäure und Dilitursäure; aus Eisessig oder 50proc. Alkohol lässt es sich unter nur theilweiser Spaltung krystallisiren. Mit den Salzen starker Säuren zusammengebracht zerfällt das Violantin ebenfalls, indem sich dilitursaures Salz abscheidet und Violursäure frei wird. Bei Anwendung essigsaurer Salze entstehen die Salze beider Säuren. Essigsaures Magnesium giebt einen schön blauen, krystallinischen

Niederschlag, während violursaures Magnesium roth ist. Mit Ammoniak färbt das Violantin sich blau. Mit Schwefelwasserstoff liefert es Dilitursäure und Uramil, mit Jodwasserstoff nur Uramil.

Amidobarbitursäure (Uramil, Dialuramid, Murexan),



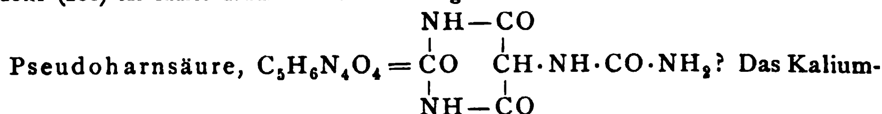
Zuerst 1818 von PROUT (202) als Zersetzungsprodukt des Murexids durch Säuren (vergl. 203) erhalten und »Purpursäure« genannt. LIEBIG und WÖHLER (6) nannten die so gewonnene Verbindung »Murexan«. Sie gewannen dieselbe, aber für verschieden gehaltene und desshalb von ihnen »Uramil« genannte Verbindung ferner durch Kochen von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure: $C_4H_4N_3SO_6 \cdot NH_4 + HCl + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + NH_4Cl + SO_4H_2$, sowie durch Kochen von Alloxantin mit Ammoniak: $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3 + HCl + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) (6). BEILSTEIN (203) erkannte die Identität von Uramil und Murexan, nachdem schon GERHARDT diese Identität vermuthet und beide Körper als »Dialuramid« bezeichnet hatte (204). BAEYER (198) stellte die Constitution fest, indem er die Verbindung durch Reduction der Nitro- und der Nitrosobarbitursäure darstellte: $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 6\,HJ = C_4H_3(NH_2)N_2O_3 + 2H_2O + 3J_2$.

Zur Darstellung eignet sich von diesen Bildungsweisen besonders die Zersetzung des thionursauren Ammoniaks. Man erhitzt dieses Salz mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, bis ein weisser Krystallbrei entstanden ist (6).

Sehr feine, seideglänzende Nadeln, unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Unzersetzt löslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht »Uramilsäure«. Salpetersäure oxydirt zu Alloxan. In kalter, verdünnter Kalilauge löst sich das Uramil ohne Zersetzung; beim Kochen entweicht Ammoniak. Beim Kochen mit Ammoniak unter Luftzutritt entsteht allmählich Murexid (6). Leichter wird das Uramil durch Kochen mit Ammoniak und Quecksilberoxyd in Murexid übergeführt (6, 203). Mit einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kalium erhitzt liefert das Uramil Pseudoharnsäure (190).

Bromamidobarbitursäure, $C_4H_4BrN_3O_3$(?) (205), durch Erhitzen von Uramil mit der 6fachen Menge Brom auf 85° erhalten. Orangerothe Masse, unlöslich in Aether und Chloroform. Wasser und Alkohol wirken zersetzend.

Uramilsäure, ($C_8H_{10}N_5O_{7\frac{1}{2}}$?), nannten LIEBIG und WÖHLER (6) das Produkt der Einwirkung heisser, verdünnter Schwefelsäure auf Uramil, welches sich auch direkt durch Verdampfen von thionursaurem Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure erhalten lässt. Feine Nadeln oder vielseitige Prismen von schwach saurer Reaction. Schwer löslich in kaltem Wasser. Von GREGORY (206) für saures dialursaures Ammoniak gehalten.

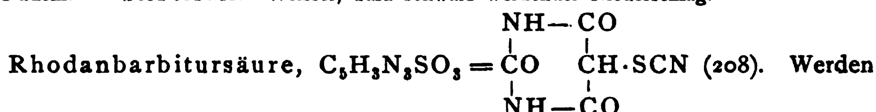


salz dieser Säure entsteht, wenn Uramil (oder Murexid) mit einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kalium gekocht wird, bis durch Luftzutritt keine Rothfärbung mehr eintritt (190). $C_4H_5N_3O_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4K$. Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaures Ammoniak (207).

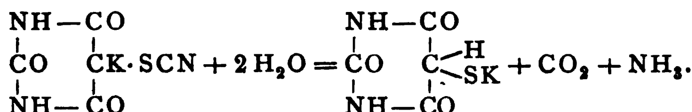
Die Pseudoharnsäure wird aus ihren Salzlösungen durch Salzsäure als weisses,

aus kleinen Prismen bestehendes Pulver gefällt. Sie ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkalien, deren kohlensaure und essigsaure Salze sie zersetzt. Reductionsmittel wirken nicht ein. Brom oder Salpetersäure geben Alloxan und Harnstoff. Bleisuperoxyd erzeugt nicht Allantoïn, sondern Kohlensäure, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff (190). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° entstehen Kohlensäure, Ammoniak und Xanthinin (207).

Die Pseudoharnsäure ist einbasisch. — Ihre Salze (190) sind meistens schwer löslich. — $C_5H_5N_4O_4 \cdot NH_4 + H_2O$, voluminöse Blättchen oder Nadeln. — $C_5H_5N_4O_4K + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, sehr voluminösen Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure oder Essigsäure wieder fällbar. — $C_5H_5N_4O_4Na + 2H_2O$, Prismen, besonders in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Natronlauge. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen Prismen. — $(C_5H_5N_4O_4)_2Ba + 5H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. — $(C_5H_5N_4O_4)_2Pb + 2H_2O$, Krystallkrusten. — Kupfersalz. Kleine grünliche Nadeln. — Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalz. Glänzende Blätter und Nadeln. — Silbersalz. Weisser, bald schwarz werdender Niederschlag.

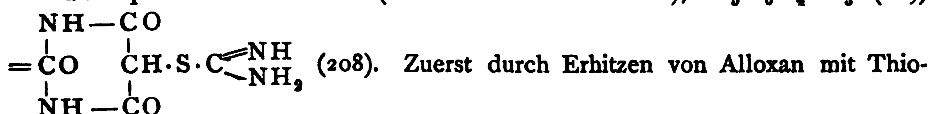


alkoholische Lösungen von Rhodankalium oder von Rhodanammonium mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure versetzt, so entstehen als weisse Niederschläge die betreffenden Salze der Rhodanbarbitursäure: $C_4H_2Br_2N_2O_3 + CNSK = C_5H_2N_3SO_3K + Br_2$. Die freie Säure ist nicht darstellbar. In den concentrirten Lösungen ihrer Salze erzeugt überschüssige Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der sich aber nicht umkrystallisiren lässt, sondern sich bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Thiodialursäure, Sulfocyansäure, Blausäure und einem in Säuren und Alkalien unlöslichen Körper zersetzt. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge zersetzen sich die rhodanbarbitursauren Salze glatt in Thiodialursäure, Kohlensäure und Ammoniak:



$C_5H_2N_3SO_3 \cdot NH_4$ und $C_5H_2N_3SO_3K$ sind fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser, und daraus in wasserfreien, farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirbar. — $C_5H_2N_3SO_3Ag$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

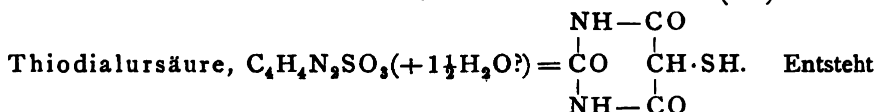
Thiopseudoharnsäure (Thiouramidobarbitursäure), $C_5H_6N_4SO_3$ (209)



harnstoff und alkoholischer schwefliger Säure auf 100° (209), später auch aus Monochlorbarbitursäure oder Monobrombarbitursäure (197) und Thioharnstoff erhalten: $C_4H_3BrN_2O_3 + CSN_2H_4 = C_5H_6N_4SO_3 + HBr$. Am leichtesten durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Dibrombarbitursäure und Thioharnstoff darstellbar (208), wobei sich die Säure sofort als weisser, körniger Niederschlag abscheidet: $C_4H_2Br_2N_2O_3 + CSN_2H_4 = C_5H_6N_4SO_3 + Br_2$.

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak, aus heisser, concentrirter

Bromwasserstoffsäure in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirbar. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und durch Wasser wieder fällbar. Leicht löslich in verdünnten Alkalien, namentlich in Natronlauge. Durch Kochen mit Alkalien wird die Thiopseudoharnsäure in Thiodialursäure übergeführt (209, 208). Durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Wasser wird sie nicht entschwefelt (197). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160° entsteht Urosulfinsäure (210).



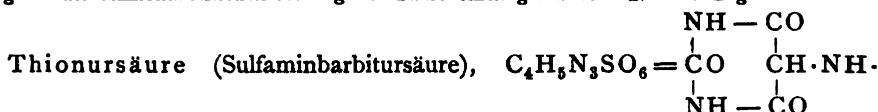
Thiodialursäure, $C_4H_4N_2SO_3(+1\frac{1}{2}H_2O?) = $ NH—CO | CO CH·SH | NH—CO. Entsteht beim Erhitzen von Thiopseudoharnsäure (209) oder von Rhodanbarbitursäure (208) mit verdünnter Kalilauge: $C_5H_6N_4SO_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2SO_3 + CO_2 + 2NH_3$. — $C_5H_3N_3SO_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2SO_3 + CO_2 + NH_3$. Durch Einleiten von Kohlensäure in die tief gelb gewordene Lösung wird das saure Kaliumsalz krystallinisch gefällt. Salzsäure fällt die freie Säure, welche sich bei grosser Verdünnung in seideglänzenden, mikroskopischen Tafeln ausscheidet. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Thiodialursäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Warme Salpetersäure erzeugt Nitroso- und Nitrobarbitursäure.

Das saure Kaliumsalz, $C_4H_3N_2SO_3K + H_2O$, bildet einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Selbst bei 140° entweicht das Krystallwasser nicht (208). — Das Silbersalz ist ein amorpher, dunkel violetter Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser entstehen Schwefelsilber und Hydurilsäure (209)

Urosulfinsäure, $C_5H_4N_4SO_2$ (209, 210). Entsteht durch Abspaltung von Wasser aus der Thiopseudoharnsäure, wenn diese mit concentrirter Schwefelsäure auf 150—160° erhitzt wird. Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Ammoniak, scheidet ihn durch Salzsäure wieder aus und kocht mit verdünnter Kalilauge, worauf beim Erkalten das Kaliumsalz krystallisirt.

Schwache, einbasische Säure. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Alkalien, schwieriger in heisser Salzsäure, aus welcher sie sich bei raschem Erkalten in Kügelchen, bei langsamen Verdunsten in mikroskopischen Krystallen abscheidet. Durch Kohlensäure wird sie aus ihren Salzen gefällt. Durch Metalloxyde oder Jod lässt sie sich nicht entschwefeln.

Das Kaliumsalz krystallisirt in schönen, wasserfreien, ziemlich schwer löslichen Nadeln. — Mit Ammoniak entsteht ebenfalls ein in Nadeln krystallisirendes Salz. — Salpetersaures Silber erzeugt in der ammoniakalischen Lösung der Säure einen gelatinösen Niederschlag.



Thionursäure (Sulfaminbarbitursäure), $C_4H_5N_3SO_6 = $ NH—CO | CO CH·NH·SO$_3$H | NH—CO. Zuerst von Liebig und Wöhler (6) durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Alloxan dargestellt. Entsteht auch beim Erwärmen der Nitrosobarbitursäure mit jenem Salze (198).

Darstellung. Zu einer Lösung von schwefligsaurem und kohlensaurem Ammoniak fügt man Alloxanlösung, erwärmt langsam und hält schliesslich eine halbe Stunde lang im Sieden, worauf beim Erkalten thionursaures Ammoniak krystallisirt (6).

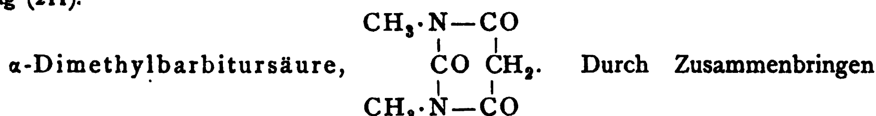
Die aus dem unlöslichen Bleisalz durch Schwefelwasserstoff gewonnene freie Säure bildet eine leicht lösliche, stark sauer reagirende, krystallinische, luftbeständige Masse. Beim Kochen mit Wasser spaltet sie sich in Uramil und Schwefelsäure. Sie ist zweibasisch.

Salze. $C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2 + H_2O$. Glänzende, vierseitige Tafeln oder Blättchen, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich, bei 100° unter Annahme einer rosenrothen

Farbe wasserfrei werdend (6), bei 200° in Xanthinin und schwefelsaures Ammoniak zerfallend (211). — $C_4H_3N_3SO_6Ca$. Feine, kurze, seideglänzende Prismen. Schwer löslich. — $C_4H_3N_3SO_6Ba$. Gallertartiger, später krystallinisch werdender Niederschlag. — Zinksalz. Sehr schwer lösliche, citronengelbe Krystallwarzen. — $C_4H_3N_3SO_6Pb + H_2O$. Gelatinöser, beim Erkalten in feine Nadeln übergehender Niederschlag (6).

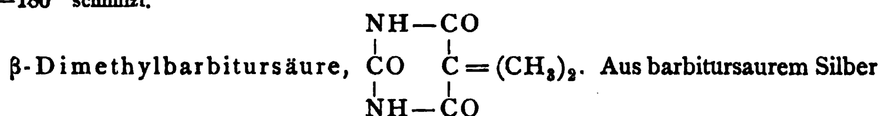
Xanthinin, $C_4H_3N_3O_2$. Thionursaures Ammoniak zerfällt beim Erhitzen auf 200° der Hauptmasse nach in diese Verbindung und schwefelsaures Ammoniak (211). Beim Kochen der anfangs roth, dann gelb gewordenen Masse mit Wasser bleibt das Xanthinin als gelbes Pulver zurück. Es entsteht auch beim Erhitzen der Pseudoharnsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° (207). Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen der durch etwas Salpetersäure entfärbten Lösung mit Wasser wird das Xanthinin als weisses Pulver erhalten. Erst in 4000 Thln. siedendem und in etwa 40000 Thln. kaltem Wasser löslich, leicht löslich in Alkalien, durch Kohlensäure daraus fällbar. Die wässrige und besonders die ammoniakalische Lösung fluorescirt blau. Von siedender Salpetersäure wird das Xanthinin nicht angegriffen.

Aus seiner Lösung in warmer Schwefelsäure scheidet sich eine blättrig krystallinische Verbindung mit Schwefelsäure ab, die durch Wasser wieder zersetzt wird. Mit den alkalischen Erden giebt das Xanthinin gelbe, unlösliche Verbindungen. Salpetersaures Silber fällt aus seiner ammoniakalischen Lösung die Verbindung $C_4H_3N_3O_2 \cdot Ag_2O$ als gelben, flockigen Niederschlag (211).



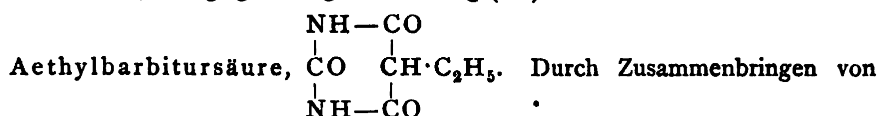
von Malonsäurechlorid (dem Rohprodukt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonsäure) mit Dimethylharnstoff, sowie auch (neben Cyanacetyldimethylharnstoff) aus Dimethylharnstoff und Cyanacetylchlorid erhalten (212). In Wasser und Alkohol leicht lösliche, flache Nadeln, bei ungefähr 123° schmelzend. Sublimirbar.

Bromwasser erzeugt mit der Verbindung das krystallinische Dibromderivat, welches bei 175—180° schmilzt.



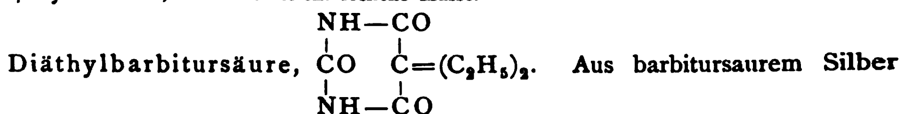
und Methyljodid (196, 201), sowie durch Behandlung von Dimethylmalonsäure mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid (213) dargestellt. Sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und daraus in glänzenden Blättchen krystallisirend, die bei 265° schmelzen (213) und sich leicht sublimiren lassen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entstehen Ammoniak und Dimethylmalonsäure (196).

$C_6H_6N_2O_3Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Aus β-Dimethylbarbitursäure und ammoniakalischer Silberlösung entstehender rother, anfangs gallertartiger Niederschlag (201).

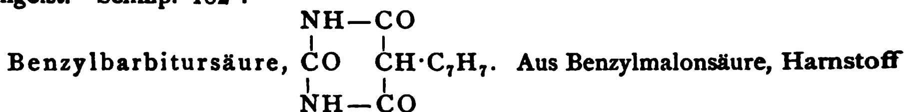


Aethylmalonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid gewonnen (201). Krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in glasglänzenden Prismen, die bei 190° schmelzen.

Beim Zusammenreiben mit wenig Wasser und Brom entsteht das Monobromderivat als weisse, krystallinische, in Aether leicht lösliche Masse.



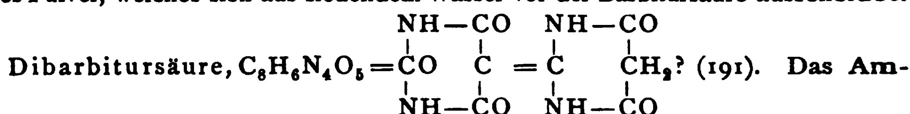
Diäthylbarbitursäure, $\begin{matrix} NH-CO \\ CO \quad C=(C_2H_5)_2 \\ NH-CO \end{matrix}$. Aus barbitursaurem Silber und Aethyljodid (201). Krystallinisch. Leicht löslich in Aether und heissem Weingeist. Schmp. 182°.



Benzylbarbitursäure, $\begin{matrix} NH-CO \\ CO \quad CH\cdot C_7H_7 \\ NH-CO \end{matrix}$. Aus Benzylmalonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid (201). Bei 206° schmelzende Prismen.

Benzylnitrosobarbitursäure (Benzylviolursäure), $C_{11}H_9N_3O_4$. Aus violursaurem Silber und Benzylchlorid (201). Krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in silberglänzenden, weissen Schuppen, die bei 226° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Benzylmalonsäure.

Acetylbarbitursäure (?), $C_6H_6N_2O_4$ (201). Nebenprodukt von der Darstellung der Barbitursäure aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid. Gelbliches Pulver, welches sich aus siedendem Wasser vor der Barbitursäure ausscheidet.



Dibarbitursäure, $C_8H_6N_4O_5 = \begin{matrix} NH-CO \quad NH-CO \\ CO \quad C = C \quad CH_2 \\ NH-CO \quad NH-CO \end{matrix}$? (191). Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Barbitursäure mit Glycerin auf 150°.

Man zersetzt das Salz durch Kalilauge, giesst in überschüssige heisse Salzsäure und digerirt den Niederschlag mit erneuerter Salzsäure, bis er krystallinisch und kalifrei geworden ist.

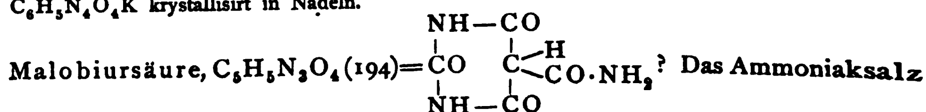
Weisses, fast unlösliches, krystallinisches Pulver, beim Erhitzen ohne Schmelzung verkohlend. Zweibasische Säure. Die sauren Salze sind schwer löslich und meistens amorph; die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich, durch Alkohol fällbar.

$C_8H_5N_4O_5\cdot NH_4$. Feine, mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, aus seiner ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure fällbar. — $C_8H_5N_4O_5K + xH_2O$ wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge durch Essigsäure gelatinös gefällt. — $C_8H_4N_4O_5Na_2 + 2H_2O$. Durch Alkohol gefällt.

Dibromdibarbitursäure, $C_8H_4Br_2N_4O_5 + H_2O$. Beim Behandeln mit Wasser und Brom verwandelt sich die Dibarbitursäure bald in gelbe, in kaltem Wasser fast unlösliche, prismatische Krystalle der Verbindung $C_8H_4Br_2N_4O_5 + HBr$, die sich schon bei längerem Stehen mit Wasser unter Abgabe von Bromwasserstoff in die weissen Krystalle der Dibromdibarbitursäure verwandeln. Diese bildet, aus heissem Wasser schnell umkrystallisirt, grosse, glänzende Prismen. Durch Verdampfen ihrer wässrigen Lösung wird sie zersetzt.

Cyanuromalsäure, $C_6H_6N_4O_4$ (195). Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht, wenn man das Additionsprodukt aus Dicyan und Barbitursäure (s. diese) in kalter Kalilauge auflöst. Die freie Säure ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Drusen mikroskopischer Nadeln, zersetzt sich schon an der Luft, schneller beim Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure.

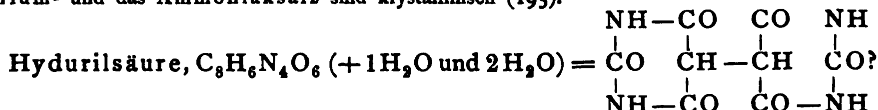
$C_6H_5N_4O_4K$ krystallisirt in Nadeln.



Malobiursäure, $C_5H_5N_3O_4$ (194) $= \begin{matrix} NH-CO \\ CO \quad C{<}^{H}_{CO\cdot NH_2} \\ NH-CO \end{matrix}$? Das Ammoniaksalz

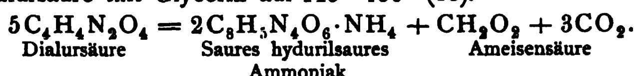
dieser Säure bildet sich, wenn Barbitursäure mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff auf 150—170° erhitzt wird. Die Säure entsteht ausserdem beim Erhitzen der Cyanuromalsäure mit Salzsäure: $C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH$ (195). Sie bildet einen schwer löslichen, körnigen Niederschlag (194) nach völliger Reinigung schöne, atlasglänzende Nadeln (195). Einbasisch. Durch Salpetersäure wird sie in Nitrobarbitursäure (194), durch Brom in Dibrombarbitursäure (195) übergeführt.

$C_5H_4N_3O_4K + H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, lange Nadeln. — Auch das Natrium- und das Ammoniaksalz sind krystallinisch (195).



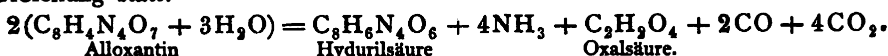
Hydurilsäure, $C_8H_6N_4O_6$ (+1 H_2O und 2 H_2O) = CO(NH—CO)(NH—CO)CH—CH(CO—NH)(CO—NH)CO?

Zuerst von Schlieper 1845 als Nebenprodukt bei einer Darstellung von Alloxan aus Harnsäure und Salpetersäure gewonnen (8). Baeyer ermittelte 1863 die richtige Zusammensetzung (10). Die Hydurilsäure entsteht beim Erhitzen von trockner Dialursäure mit Glycerin auf 140—150° (10).



$$5C_4H_4N_2O_4 = 2C_8H_5N_4O_6 \cdot NH_4 + CH_2O_2 + 3CO_2.$$
Dialursäure — Saures hydurilsaures Ammoniak — Ameisensäure

Sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 110—130° (neben Kohlensäure und Glycocoll (99), bei der Einwirkung von wenig Jodwasserstoff auf Dibrombarbitursäure (12), bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure (211) und namentlich beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxantin (ebenso im geschlossenen Rohr aus Alloxan) (151). Die Zersetzung des Alloxantins findet nach folgender Gleichung statt:



$$2(C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + 4NH_3 + C_2H_2O_4 + 2CO + 4CO_2.$$
Alloxantin — Hydurilsäure — Oxalsäure.

Im geschlossenen Rohr entsteht hierbei hydurilsaures Ammoniak, beim Erhitzen in offenen Gefässen bleibt die Hydurilsäure wesentlich im freien Zustande zurück, und statt der Oxalsäure treten Kohlenoxyd und Kohlensäure auf.

Darstellung. Krystallwasserhaltiges Alloxantin wird einige Stunden auf 170° erhitzt, die Lösung des Rückstandes mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation verdampft, die ausgeschiedene Säure durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Salzsäure von dem hartnäckig zurückgehaltenen Ammoniak befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt (151), vergl. (10).

Die Hydurilsäure wird aus ihren heissen, concentrirten Salzlösungen durch Salzsäure als ein aus kleinen, rhombischen Tafeln bestehendes Pulver niedergeschlagen, welches 1 Mol. Krystallwasser enthält. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet sie kleine, vierseitige Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser. In Alkohol und in kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie unzersetzt. Reductionsmittel verändern sie nicht. Durch Oxydationsmittel wird sie leicht zersetzt, wobei je nach deren Natur sehr verschiedene Produkte entstehen: Chlorsaures Kalium und Salzsäure bilden Dichlorhydurilsäure, Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure, rauchende Salpetersäure Alloxan, verdünntere Salpetersäure Nitrobarbitursäure, Violursäure und Violantin. Beim Erhitzen der Violursäure mit Eisenchlorid, sowie beim Kochen ihres Silbersalzes mit Wasser entsteht eine vorläufig als »Oxyhydurilsäure« bezeichnete Säure, welche sich mit Eisenchlorid intensiv blutroth färbt (10). Gegen Alkalien ist die Hydurilsäure sehr beständig; selbst in der Kalischmelze wird sie nur sehr langsam und ohne Schwärzung unter Bildung von Oxalsäure angegriffen. Sie ist

eine starke zweibasische Säure, zersetzt selbst die meisten Metallchloride unter Bildung ihrer sauren Salze. Essigsaure Salze, mit Ausnahme des Ammoniak- und des Kaliumsalzes, werden bis zur Bildung der neutralen hydurilsauren Salze zersetzt. Charakteristisch ist die schön dunkelgrüne Färbung, welche die Hydurilsäure und ihre Salze mit Eisenchlorid geben.

Die Salze (10) können meistens nicht durch Doppelzersetzung, sondern nur mittelst der freien Säure dargestellt werden, weil die Hydurilsäure grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen besitzt. — $C_8H_5N_4O_6 \cdot NH_4$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Essigsäure in kleinen octaëdrischen Krystallen fällbar. — $C_8H_4N_4O_6(NH_4)_2$. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak, unlöslich in Schwefelammonium und in Alkohol. Krystallisirt bei schnellem Erkalten in Nadeln mit $1H_2O$, beim Verdunsten in grossen, monoklinen Krystallen, welche $2H_2O$ enthalten und an der Luft unter Verlust von Wasser und Ammoniak verwittern. — Ein bestimmtes Kaliumsalz konnte nicht erhalten werden. — $C_8H_4N_4O_6Na_2 + 4H_2O$. Kleine, glänzende Prismen, ziemlich leicht löslich. — Ein saures Natriumsalz scheint nicht zu existiren. — $(C_8H_5N_4O_6)_2Ca + 8H_2O$. Unlösliche, kleine, glänzende Prismen. $C_8H_4N_4O_6Ca + 3H_2O$. Aus Hydurilsäure und essigsaurem Calcium als weisser, anfangs amorpher Niederschlag erhalten. — $C_8H_4N_4O_6Ba + H_2O$. Dem vorigen Salz ähnlich. Giebt mit Chlorbarium ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. — $(C_8H_5N_4O_6)_2Zn$. Gut krystallisirbar. — $C_8H_4N_4O_6Zn + 2H_2O$. Zunächst amorpher Niederschlag. — $(C_8H_5N_4O_6)_2Cu + 8H_2O$. Feine gelbe Nadeln oder dünne Prismen, die beim Erhitzen rothes, wasserfreies Salz zurücklassen. — $C_8H_4N_4O_6Cu + 4H_2O$. Rother, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag, der beim Erhitzen das dunkelbraunrothe, wasserfreie Salz hinterlässt. — Eisenoxydulsalz. Weisser, bald grün werdender Niederschlag. — Eisenoxydsalz. Dunkelgrüner, leicht zersetzlicher Niederschlag. — Bleisalz. Weisser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure. — Silbersalz. Kleine glänzende Prismen, die sich sehr leicht unter Schwärzung zersetzen.

Dichlorhydurilsäure, $C_8H_4Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$ (10). Weisses Pulver, selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich. Unzersetzt löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser in kleinen, rhombischen Krystallen fällbar. Starke zweibasische Säure. Sehr beständig gegen Mineralsäuren. Selbst heisse Salpetersäure greift nur langsam an, unter Bildung von Nitrobarbitursäure. Siedende Kalilauge wirkt zersetzend, wobei Rothfärbung auftritt und Chlorkalium entsteht. — Das Kaliumsalz, $C_8H_2Cl_2N_4O_6K_2 + 2H_2O$, ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches, aus kleinen, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver.

Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$. Das saure Ammoniaksalz dieser im freien Zustande nicht bekannten Säure ist die purpurrothe Substanz, welche man nach dem Verdampfen von Harnsäure mit Salpetersäure beim Behandeln des Rückstands mit Ammoniak beobachtet. Schon PROUT (74) stellte dieselbe durch Verdunsten der so gewonnenen, ammoniakalischen Lösung in rothen, grün schillernden Krystallen dar und betrachtete sie als das Ammoniaksalz der von ihm »Purpursäure« genannten Verbindung, welche daraus durch Säuren erhalten wurde. LIEBIG und WÖHLER (6) zeigten, dass diese letztere Verbindung mit Ammoniak kein rothes Salz wieder bilde, nannten sie »Murexan« (= Uramil) und glaubten, dass die von ihnen »Muraxid« genannte rothe Substanz überhaupt kein Ammoniaksalz sei. Sie legten diesem Murexid statt der früher von KODWEIS (214) gefundenen Formel $C_5H_4N_4O_4$ die Formel $C_6H_6N_5O_4$ bei. FRITZSCHE (215) fand die Zusammensetzung $C_8H_8N_6O_{5\frac{1}{2}}$, und betrachtete das Murexid wieder als das Ammoniaksalz einer »Purpursäure«, von der er auch verschiedene andre Salze darstellte, die sich aber in freiem Zustande nicht abscheiden liess (vergl. 216). GMELIN (217) stellte nach den vorliegenden Analysen und Beobachtungen die jetzige Formel $C_8H_8N_6O_6$ auf, die er durch den Nachweis stützte, dass aus Alloxantin und Ammoniak Murexid entstehe. Von BEILSTEIN (203) wurde erkannt, dass die wirkliche Purpursäure, deren Ammoniaksalz das Murexid ist, beim Freiwerden

sofort in Uramil und Alloxan zerfällt: $C_8H_5N_5O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4$.

Die Purpursäure ist zweibasisch, bildet aber vorzugsweise saure Salze.

Murexid (saures purpursaures Ammoniak), $C_8H_4N_5O_6 \cdot NH_4$. Das Murexid entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak oder besser kohlensaurem Ammoniak auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin (daher auch aus der eingedampften Lösung von Harnsäure in heisser, mässig concentrirter Salpetersäure) (6), beim Erhitzen von Alloxantin in Ammoniakgas auf 100°: $C_8H_4N_4O_7 + 2NH_3 = C_8H_8N_6O_6 + H_2O$ (217), und beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd: $2C_4H_5N_3O_3 + HgO = C_8H_8N_6O_6 + H_2O + Hg$ (6, 215, 203), oder bei der Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Uramil an der Luft.

Darstellung. Man erhitzt 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, 20—30 Thln. Wasser und etwas Ammoniak langsam zum Sieden und lässt nach kurzem Kochen die heiss filtrirte Lösung krystallisiren (6, 203). —

Man löst 4 Thle. Alloxantin und 7 Thle. Alloxan (mit $4H_2O$) in 240 Thln. heissem Wasser und fügt 80 Thle. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu (113). —

Kurze, vierseitige Prismen, an denen zwei Flächen einen lebhaft grünen, die beiden andern einen mehr bräunlichen Metallreflex zeigen. Im durchfallenden Licht granatroth. Schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit schön purpurrother Farbe löslich, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Murexid, von welchem Liebig und Wöhler sagen konnten, dass es »an Schönheit Alles übertreffe, was die Chemie darbiete,« fand seit 1853 Anwendung in der Färberei und wurde zu diesem Zweck fabrikmässig aus Guano dargestellt. Man benutzte für die Kattundruckerei, die Seiden- und Wollfärberei seine Eigenschaft, mit verschiedenen Metallsalzen, wie namentlich Bleizucker, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Zinksalzen, verschieden gefärbte Lacke zu bilden (218). Das Murexid wurde indess bald durch die Theerfarbstoffe verdrängt.

Von anderen purpursauren Salzen wurden die folgenden dargestellt:

$C_8H_4N_5O_6K$ [$+ H_2O$ (203)]. Entsteht, wenn heisse, concentrirte Lösungen von Murexid und Salpeter gemischt werden (215), oder wenn man eine Lösung von Uramil in Kalilauge der Luft aussetzt (6). Dem Murexid ähnliche, kleine, braunrothe Krystalle. Die Lösung dieses Salzes oder diejenige des Murexids wird durch Kalilauge tief violettblau gefärbt, und Alkohol fällt dann eine dickflüssige, blaue Masse, die wohl aus dem normalen Kaliumsalz besteht (215). — $C_8H_4N_5O_6Na$ (203) — $C_8H_3N_5O_6Ca$ (?). Aus siedender Murexidlösung durch Chlorcalcium als dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag erhalten (203). — $(C_8H_4N_5O_6)_2Ba + 3H_2O$ (215, 203). Mikrokrystallinischer, dunkelgrüner Niederschlag, der ein rothes Pulver liefert. — $C_8H_4N_5O_6Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$ (215, 203). Aus Murexidlösung durch eine schwach angesäuerte Lösung von Silbernitrat als hell purpurrother Niederschlag fällbar. — $C_8H_3N_5O_6Ag_2$ (203). Aus einer kalt gesättigten Murexidlösung durch neutrales Silbernitrat gefällt. Braunrothes Pulver. $C_8H_3N_5O_6Ag_2 + 2Ag_2O$ (203) entsteht als dunkelvioletter Niederschlag bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung. —

In Murexidlösung erzeugt salpetersaures Quecksilberoxydul einen violetten, Quecksilberchlorid einen blassrothen, Bleizucker nach einiger Zeit einen hell purpurfarbenen Niederschlag.

Murexoïn (187), [Tetramethylmurexid $= C_8(CH_3)_4N_5O_6 \cdot NH_4$?] (185). Produkt der Einwirkung von Luft und Ammoniakgas auf befeuchtete Amalinsäure. Krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in zinnoberrothen, vierseitigen Prismen, an welchen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe reflectiren. Seine Lösung gleicht der des Murexids, wird aber durch Kalilauge nicht blau, sondern farblos. Auch durch Verdampfen wird ihre Farbe zerstört.

Parabansäure (Oxalylharnstoff), $C_3H_2N_2O_3 = \begin{matrix} NH-CO \\ | \quad\;\; | \\ CO \quad\;\; | \\ | \quad\;\; | \\ NH-CO \end{matrix}$. Zuerst 1838 von

LIEBIG und WÖHLER (6) durch Einwirkung heisser, mässig concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure dargestellt. Sie ist ein Oxydationsprodukt des zunächst aus der Harnsäure entstehenden Alloxans und entsteht als solches auch, wenn Harnsäure mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erwärmt (219), oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht (220), oder in der Wärme der Einwirkung von Brom und Wasser ausgesetzt wird (170). Sie bildet sich neben Guanidin bei der Behandlung von Guanin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure (221), neben Barbitursäure beim Erwärmen von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure (211), neben Brompikrin beim Erhitzen von Nitropyruvilureïd mit Brom und Wasser (222), entsteht beim Erhitzen von Oxalursäure mit Phosphoroxychlorid auf 200° (223). wurde auf synthetischem Wege erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure (224) und anscheinend auch durch Erhitzen von Oxamid mit Phosgen auf 170—180° (230).

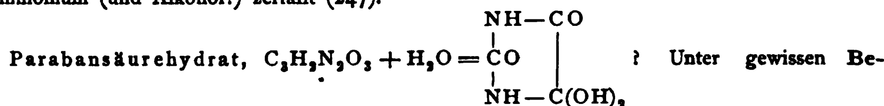
Darstellung. Man erwärmt 6 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 auf 70° und trägt rasch in kleinen Antheilen 1 Thl. Harnsäure ein. Die Lösung wird zunächst auf freiem Feuer, dann weiter im Wasserbade verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (225).

Oder man übergiesst Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu (226).

Durchsichtige, flache monokline Prismen oder Nadeln (227—229). Wasserfrei. Bei 8° in 21·2 Thln. Wasser löslich (231), leicht auch in Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen reagiren und schmecken stark sauer. Die Parabansäure schmilzt und sublimirt schon bei 100°.

Sie ist eine zweibasische Säure, bildet aber fast nur saure Salze. Diejenigen der Alkalien sind sehr unbeständig; sie gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasseraufnahme in oxalursaure Salze über (6). Beim Kochen mit Alkalien spaltet sich die Parabansäure in Oxalsäure und Harnstoff (6). Wird Parabansäurelösung mit Bleizucker und einigen Tropfen Ammoniak versetzt, so scheidet sich oxalsaures Blei aus; mit Chlorcalcium und Ammoniak entsteht erst in der Wärme oxalsaures Calcium. (Reactionen auf Parabansäure, alkylirte Parabansäuren und Thioparabansäuren) (232). Durch Schwefelwasserstoff wird die Parabansäure nicht angegriffen, durch Zink und Salzsäure aber zu Oxalantin reducirt (233). Uebermangansäure oxydirt sie zu Kohlensäure und Ammoniak (121). Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf gepulverte Parabansäure bei 50—100° entsteht Oxaluramid (159, 234).

Durch sehr anhaltendes Erhitzen von Parabansäure mit jodhaltigem Aethyljodid und Alkohol auf 100° wurde eine in Wasser fast unlösliche, aus Alkohol in glänzenden, grünen Prismen krystallisirende Verbindung $C_9H_{17}NO_5J_2$(?) erhalten, die mit alkoholischem Ammoniak in Oxamid, Jodammonium (und Alkohol?) zerfällt (247).



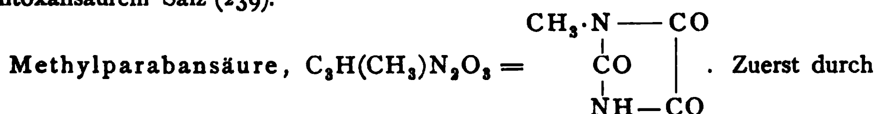
Parabansäurehydrat, $C_3H_2N_2O_3 + H_2O =$ CO(NH—CO)(NH—C(OH)$_2$)? Unter gewissen Bedingungen erhält man die Parabansäure mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Sie resultirt in diesem Zustande, wenn bei ihrer Darstellung aus Harnsäure und Salpetersäure die Einwirkung möglichst gemässigt wird (231, 235, vergl. 224). Grosse Krystalle, die sich bei 8° schon in 7,4 Thln. Wasser lösen. nicht bei 100°, wohl aber bei 150—160° das Wasser verlieren und dann auch beim Umkrystallisiren nur wasserfreie Parabansäure liefern.

Parabansaure Salze (225), $C_3HN_2O_3 \cdot NH_4$. Durch Fällen einer absolut alkoholischen Lösung von Parabansäure durch alkoholisches Ammoniak erhalten (225). Entsteht auch bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf die Säure in der Kälte. (234). Krystallinisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Salz zerfällt bei 100° in Parabansäure und Ammoniak. Im geschlossenen Rohr für sich oder mit alkoholischem Ammoniak über

100° erhitzt liefert es Oxaluramid (234). — $C_3HN_2O_3K$. Aus alkoholischer Parabansäurelösung durch Kaliumäthylat fällbar. Die wässrige Lösung scheidet bald Krystalle von oxalursaurem Kalium ab. — $C_3HN_2O_3Na$. — $C_3N_2O_3Ag_2 + H_2O$. Durch Fällung von Parabansäure mit salpetersaurem Silber entstehender krystallinischer Niederschlag. Löslich in Salpetersäure (6, 221, 225). — $C_3HN_2O_3Ag$. erhält man neben dem vorigen Salz, wenn wässrige Parabansäurelösung (2 Mol.) mit salpetersaurem Silber (3 Mol.) gefällt wird. Unzureichende Salpetersäure löst zunächst dieses saure Salz, welches dann aus dem erwärmten Filtrat durch Zusatz von Ammoniak krystallinisch gefällt wird (225).

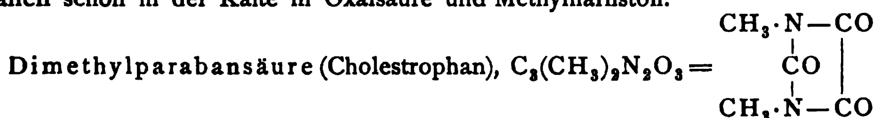
Parabansaurer Harnstoff, $C_3H_2N_2O_3 \cdot CON_2H_4$ (236). Krystallisirt aus der gemischten Lösung von Parabansäure und Harnstoff in vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems (237), die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol lösen.

Oxalyldiureïd, (Biuretoxamid), $C_4H_6N_4O_4 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (238). Entsteht bei anhaltendem Erhitzen eines innigen Gemenges von Parabansäure und Harnstoff auf 125—130° und bleibt beim Ausziehen der fest gewordenen Masse mit heissem Wasser als weisses, fast unlösliches Pulver zurück. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser als Gallerte fällbar. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Zerfällt bei langem Kochen mit Ammoniak in Oxalsäure, Harnstoff und etwas Biuret. Concentrirte Kalilauge löst die Verbindung unter Entwicklung von Ammoniak zu allantoxansaurem Salz (239).



Erhitzen von α-Nitrosokreatinin mit Salzsäure erhalten (240). Sie entsteht aus der α-Methylharnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (135), aus Metylthioparabansäure beim Erhitzen mit salpetersaurem Silber (232), sowie bei der Oxydation von Theobromin (241) oder von Caffeïn (146) durch Chromsäuremischung.

Glänzende Prismen, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 149·5° (135). Sublimirbar. Zerfällt mit Alkalien schon in der Kälte in Oxalsäure und Methylharnstoff.



zuerst von STENHOUSE (242), durch Kochen von Caffeïn mit Salpetersäure erhalten und »Nitrotheïn« genannt, dann von ROCHLEDER (243), der die Verbindung durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheiltes Caffeïn gewann, als »Cholestrophan« bezeichnet. Die Verbindung bildet sich auch (neben Amalinsäure) beim Erhitzen von Caffeïn mit Brom und Wasser (410). Sie entsteht beim Erhitzen von parabansaurem Silber mit Methyljodid (221) und bei Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Dimethylthioparabansäure (232).

Darstellung. 30 Grm. Caffeïn, 42·7 Grm. dichromsaures Kalium, 56·2 Grm. Schwefelsäure und 500 Grm. Wasser werden 4—6 Stunden lang gekocht. Beim Erkalten krystallisirt die Dimethylparabansäure zum Theil heraus. Der grössere Rest muss durch häufiges Ausschütteln mit Aether gewonnen werden (241).

Dünne, rhombische Tafeln mit einem spitzen Winkel von 62·5°, bei 20° in 53·4 Thln. Wasser, sehr leicht in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich, bei 145·5° schmelzend (241), bei 275—277° unzersetzt destillirend (244).

Alkalien oder Barytwasser zerlegen die Verbindung leicht in Oxalsäure und symmetrischen Dimethylharnstoff (241). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dimethyloxaluramid (244), beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° tritt Spaltung in Methylamin, Oxalsäure und Kohlensäure ein (245). Zink und verdünnte Schwefelsäure erzeugen Dimethylglyoxylharnstoff (246).

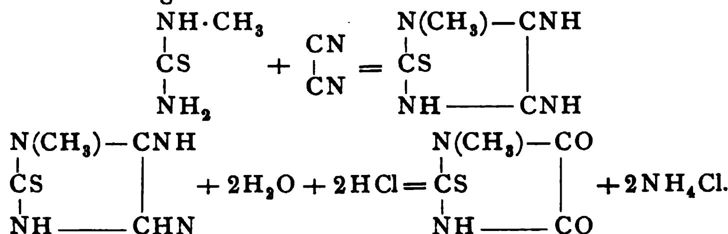
Diphenylparabansäure, $C_3(C_6H_5)_2N_2O_3$. Entsteht beim Kochen von Dicyandiphenylguanidin mit alkoholischer Salzsäure: $CN_3H_3(C_6H_5)_2 \cdot (CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 3NH_3$ (248), und auf demselben Wege aus den beiden Dicyanverbindungen des Triphenylguanidins (249). Schöne Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 204° (250). Giebt beim Kochen mit Alkalien Kohlensäure, Oxalsäure und Anilin.

Diorthotolylparabansäure, $C_3(C_7H_7)_2N_2O_3$ (251). Aus Diorthotolyloxalylguanidin durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Bei 203° (uncorrig.) schmelzende Nadeln.

Diparatolylparabansäure, $C_3(C_7H_7)_2N_2O_3$ (252). Auf analogem Wege gewonnen. Bei 144° schmelzende Blätter.

Von der Thioparabansäure, $\begin{array}{l} NH-CO \\ | \quad\;\; | \\ CS \quad\; | \\ | \quad\;\; | \\ NH-CO \end{array}$ sind nur Alkylderivate bekannt.

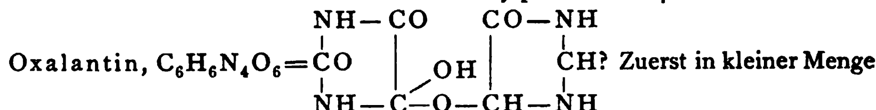
Methylthioparabansäure, $C_3H(CH_3)N_2SO_2$ (232). Wenn man Dicyan in eine alkalische Lösung von Methylthioharnstoff leitet, so scheidet sich ein krystallinisches Cyanid ab, welches beim Kochen mit Salzsäure in die Methylthioparabansäure übergeht:



Sehr dünne, gelbe Blättchen, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sauer reagirend, bei 105° schmelzend, unter geringer Zersetzung sublimirbar. Durch Erwärmen mit Silbernitrat wird die Verbindung in Methylparabansäure übergeführt.

Dimethylthioparbansäure, $C_3(CH_3)_2N_2SO_2$ (232). Auf analogem Wege aus der Dicyanverbindung des symmetrischen Dimethylthioharnstoffs gewonnen. Gelbe, sechsseitige Täfelchen, bei 112·5° schmelzend, fast unzersetzt sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Neutral. Giebt mit Silbernitrat Dimethylparabansäure.

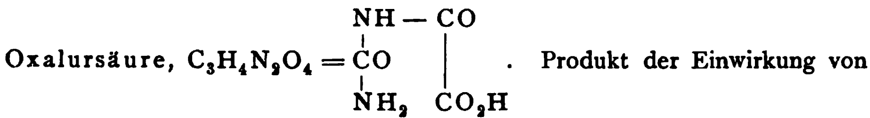
Oxalantin, $C_6H_6N_4O_6$ =



Zuerst in kleiner Menge von SCHLIEPER (8) durch anhaltendes Kochen von Alloxansäure mit Wasser (neben Allantursäure) erhalten und »Leukotursäure« genannt. Es entsteht bei der Behandlung von Parabansäure mit Zink und Salzsäure in der Kälte (233). Die hierbei als krystallinisches Pulver abgeschiedene Zinkverbindung wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Oxalantin bildet harte in Wasser schwer lösliche, in Alkohol fast unlösliche Krystallkrusten von schwach saurer Reaction. Es wird von siedender Salpetersäure nicht angegriffen, reducirt aber in der Hitze ammoniakalische Silber-

lösung. Zersetzt kohlensaure Alkalien. In der alkalischen Lösung entstehen schon in der Kälte Oxalursäure und Ammoniak.



Oxalursäure, $C_3H_4N_2O_4 = \begin{matrix} NH - CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad\quad | \\ | \quad\quad | \\ NH_2 \quad CO_2H \end{matrix}$. Produkt der Einwirkung von wässrigen Alkalien oder Ammoniak auf Parabansäure: $C_3H_2N_2O_3 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$ (6). Entsteht aus Alloxantin und Ammoniak an der Luft (6). Versetzt man Alloxanlösung mit wenig Blausäure und dann bis zur schwach alkalischen Reaction mit kohlensaurem Kalium, so scheidet sich unter Entweichen von Kohlensäure dialursaures Kalium ab, und die Lösung enthält oxalursaures Kalium: $2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = C_3H_3N_2O_4K + C_4H_3N_2O_4K + CO_2$ (159). Der Aethylester der Oxalursäure entsteht beim Behandeln von Harnstoff mit Aethoxyloxalylchlorid: $C_2H_5O \cdot C_2O_2Cl + CO(NH_2)_2 = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HCl$ (253). Oxalursaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des menschlichen Harns (254).

Darstellung. Man erhitzt Parabansäure mit wässrigem Ammoniak zum Sieden. Das beim Erkalten ausgeschiedene Ammoniaksalz löst man in wenig warmem Wasser, setzt Salzsäure hinzu und kühlt schnell ab (6).

Lockeres Krystallpulver von saurem Geschmack, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkalien in Oxalsäure und Harnstoff: $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2O_4H_2 + CON_2H_4$. Mit Phosphoroxychlorid bis auf schliesslich 200° erhitzt liefert sie wieder Parabansäure (222).

Salze: $C_3H_3N_2O_4NH_4$ (6). In kaltem Wasser schwer lösliche, seideglänzende Nadeln. — $C_3H_3N_2O_4K + H_2O$ (159, 225). Grosse, rhombische Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_3H_3N_2O_4Na$ (255), Krystallwarzen, viel schwerer löslich als das vorige Salz. — $(C_3H_3N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$ (255). Lange Nadeln, bei 9° in 633 Thln., bei 100° in 55 Thln. Wasser löslich. — $(C_3H_3N_2O_4)_2Ca + 2H_2O$ (255). Nadeln, bei 15° in 483 Thln., bei 100° in 20 Thln. Wasser löslich. — $C_3H_3N_2O_4Ag$ (6). Weisser, flockiger Niederschlag, aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirend. Zinksalz und Bleisalz werden ebenfalls als Niederschläge erhalten.

Aethylester, $C_3H_3N_2O_4 \cdot C_2H_5$. Aus Aethoxyloxalylchlorid und Harnstoff (253). Aus oxalursaurem Silber und Aethyljodid (256, 257). Krystallisirt aus Aether in feinen, seideglänzenden Nadeln, die bei 177—178° unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Die heisse, wässrige Lösung giebt, mit sehr wenig Ammoniak und dann mit salpetersaurem Silber versetzt, eine Gallerte von parabansaurem Silber (257).

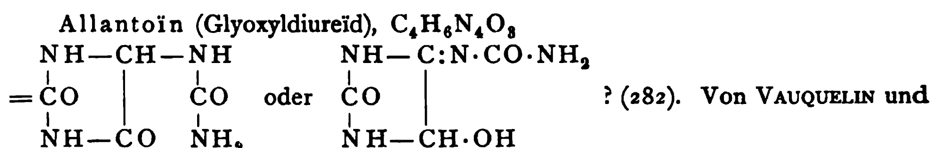
Oxaluramid (Oxalan), $C_3H_5N_3O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Entsteht beim Erhitzen des Oxalursäureäthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (257), beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamethan (258) und neben Dialursäure beim Versetzen einer etwas Blausäure enthaltenden Alloxanlösung mit Ammoniak (259, 159). Krystallinisches Pulver, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser zunächst in oxalursaures Ammoniak übergeführt.

Alkylirte Oxaluramide lassen sich durch Einwirkung von Alkylaminen auf blausäurehaltige Alloxanlösung (159) oder durch Erhitzen der alkylirten Parabansäuren mit alkoholischem Ammoniak gewinnen,

Dimethyloxaluramid, $C_3H_3N_3O_3(CH_3)_2$ (244), entsteht beim Erhitzen von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak. Bei 225° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Phenyloxaluramid (Oxaluranilid), $C_3H_4N_3O_3(C_6H_5)$. Durch Erhitzen von Parabansäure mit Anilin (260), sowie auch aus Anilin und blausäurehaltiger Alloxanlösung (159) gewonnen. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Allantoïn (Glyoxyldiureïd), $C_4H_6N_4O_3$



? (282). Von VAUQUELIN und BUNIVA 1800 in der (mit Allantoisflüssigkeit gemengten) Amniosflüssigkeit der Kühe entdeckt und »Amniossäure« *(Acide amniotique)* genannt (261). LASSAIGNE (262) zeigte, dass es nur in der Allantoisflüssigkeit und nicht in dem Fruchtwasser selber vorkomme und nannte es »Allantoissäure« *(Acide allantoïque)*. LIEBIG und WÖHLER erhielten 1837 dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, bezeichneten sie als »Allantoïn« und ermittelten die Zusammensetzung (6).

Das Allantoïn ist ausser in der Allantoisflüssigkeit gefunden worden in dem Harn säugender Kälber (263, 276), im Hundeharn nach andauernder Fleischnahrung (264, 266) und nach Fütterung mit Harnsäure (267), auch im Harn neugeborener Kinder und zuweilen in geringer Menge im Harn Erwachsener. Es ist ferner auch im Pflanzenreich, nämlich in den Blattknospen der Platane (268), in denen verschiedener Ahornarten und in der Rosskastanienrinde (270) nachgewiesen worden.

Als Oxydationsprodukt der Harnsäure erhält man das Allantoïn beim Kochen derselben mit Wasser und Bleisuperoxyd (6) oder Braunstein (220), beim Behandeln der Harnsäure mit Ozon (269), mit übermangansaurem Kalium (43, 271) oder in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium (9): $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$.

Allantoïn entsteht ferner bei der Behandlung von Dialursäure mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure (121). Auf synthetischem Wege wurde es gewonnen durch Erhitzen von Glyoxylsäure mit der doppelten Menge Harnstoff auf 100° (222): $2\,CON_2H_4 + C_2H_4O_4 = C_4H_6N_4O_3 + 3\,H_2O$, und ebenso durch Erhitzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff auf 110° (272): $2\,CON_2H_4 + C_3H_4O_6 = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 3\,H_2O$.

Darstellung. In eine kalte, alkalische Lösung von 100 Thln. Harnsäure trägt man allmählich eine Lösung von 62·5 Thln. Kaliumpermanganat ein, filtrirt die Flüssigkeit ab, sobald sie farblos geworden ist, übersättigt sie sofort mit Essigsäure und lässt krystallisiren (271).

Abscheidung aus Kälberharn: (263, 276).

Durchsichtige, monokline Säulen (273—275), bei 20° in 160 Thln. (6), bei Siedhitze in etwa 30 Thln. Wasser löslich, sehr wenig in Alkohol, leicht in Alkalien. Geschmacklos. Reagirt neutral. Es zersetzt sich in der Hitze unter Bildung von Cyanammonium. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt zerfällt es in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak (6). Durch Ferridcyankalium wird es in alkalischer Lösung zu Allantoxansäure oxydirt (278). Jodwasserstoff giebt Harnstoff und Hydantoïn (279), Natriumamalgam Glycoluril (280). Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Salzsäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 140°, beim Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd spaltet sich das Allantoïn in Harnstoff und Allantursäure (281). Bei Anwendung von Salpetersäure entsteht ausserdem Allansäure (277). In verdünnten, alkalischen Lösungen des Allantoïns bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Allantoïnsäure (9, 277, 282). Diese wird dann in der Wärme in Harnstoff und Allantursäure gespalten. Die Allantursäure zerfällt weiter in Harnstoff und Glyoxalsäure, letztere in Oxalsäure und Essigsäure und der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak (271, 283). Beim Kochen des Allantoïns mit Barytwasser entstehen Kohlensäure, Ammoniak, Oxalsäure und Hydan-

toïn (6, 12). Durch Hefe wird das Allantoïn in wässriger Lösung bei 30° in Oxalsäure, Harnstoff, Kohlensäure, Ammoniak und eine syrupartige Säure zerlegt (284). Mit Furfurol und etwas Salzsäure giebt das Allantoïn eine ähnliche violette Färbung, wie der Harnstoff (285). Wie der letztere wird es durch salpetersaures Quecksilberoxyd, aber nicht durch Quecksilberchlorid gefällt (286).

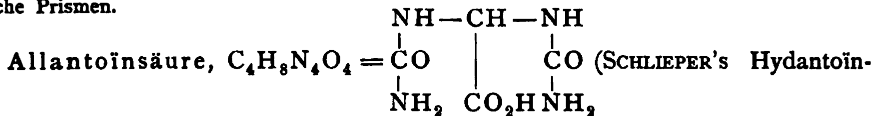
Das Allantoïn bildet Verbindungen mit verschiedenen Metallen, ohne doch den Charakter einer eigentlichen Säure zu besitzen (286). Andrerseits giebt es auch mit Salpetersäure und Schwefelsäure unbeständige Verbindungen (277).

$C_4H_5N_4O_3K$ wird erhalten, wenn man Allantoïn durch wenig Kalilauge in Lösung bringt, Alkohol hinzusetzt und über Kalk verdunsten lässt. Es krystallisirt aus Weingeist als seideglänzende, voluminöse Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Essigsäure scheidet allmählich Allantoïn ab (277). — Beim Kochen von Allantoïnlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd entstehen wesentlich zwei Quecksilberverbindungen, von denen sich die eine — $3[(C_4H_5N_4O_3)_2Hg] + 2HgO$ — beim Erkalten als amorphes, weisses, selbst in heissem Wasser sehr wenig lösliches Pulver, die zweite aus dem Filtrat als terpentinartige Masse abscheidet. Letztere verwandelt sich beim Uebergiessen mit Wasser in eine andere, pulverige Verbindung (286). — Kupferhydroxyd löst sich in heisser Allantoïnlösung zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdunsten grüne Krystalle ($6C_4H_6N_4O_3 + CuO$?) abscheiden. — In ähnlicher Weise wurde eine Bleiverbindung ($4C_4H_6N_4O_3 + 3PbO$?) gewonnen. — Aus den syrupdicken Lösungen von Zink- oder Cadmiumhydroxyd in Allantoïnlösung fällt Alkohol die betreffenden Metallverbindungen (286). — $C_4H_5N_4O_3Ag$ scheidet sich beim Versetzen einer heissen Allantoinlösung mit salpetersaurem Silber und wenig Ammoniak als weisser, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag ab (6).

Salpetersaures Allantoïn, $C_4H_6N_4O_3 \cdot NO_3H$ (277). Durch Uebergiessen von Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und Stehenlassen über Kalk erhalten. Amorphe Masse, die durch Wasser und Alkohol zersetzt wird.

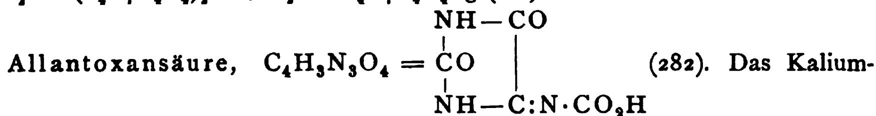
Methylallantoïn, $C_4H_5(CH_3)N_4O_3$ (135). Aus der α-Methylharnsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium gewonnen. Monokline Prismen, bei 225° unter Zersetzung schmelzend. Wird durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Harnstoff und Methylhydantoïn zerlegt.

Die Silberverbindung, $C_4H_4(CH_3)N_4O_3Ag$, bildet kurze, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen.



säure) (9). Das Kaliumsalz bildet sich, wenn man eine Lösung von Allantoïn in Kalilauge einige Tage stehen lässt. Es krystallisirt nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Alkohol in harten, krystallinischen Krusten heraus (277, 282). Durch verdünnte Schwefelsäure wird daraus die freie Säure als feines, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver abgeschieden. Schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Kochen mit Wasser wird die Säure in Harnstoff und Allantursäure gespalten: $C_4H_8N_4O_4 = CON_2H_4 + C_3H_4N_2O_3$ (282).

Salze: $C_4H_7N_4O_4 \cdot NH_4$ — $C_4H_7N_4O_4K$ — $C_4H_7N_4O_4Na + H_2O$ — $(C_4H_7N_4O_4)_2Ba + 2H_2O$ — $(C_4H_7N_4O_4)_2Pb + H_2O$ — $C_4H_7N_4O_4Ag$ (282).



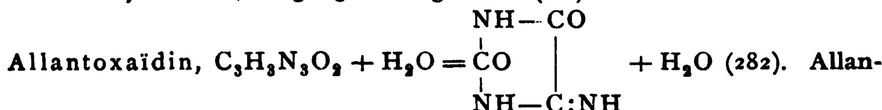
salz dieser Säure entsteht bei der Oxydation des Allantoïns durch Ferridcyankalium (278) oder übermangansaures Kalium: $C_4H_6N_4O_3 + O = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$ (102), sowie beim Auflösen von Oxalyldiureïd in starker Kalilauge: $C_4H_6N_4O_4 + KOH = C_4H_2N_3O_4K + NH_3 + H_2O$ (239).

Die freie Allantoxansäure ist nicht beständig, sondern zerfällt beim Versuch ihrer Abscheidung in Kohlensäure und Allantoxaïdin (278, 282). Bei anhaltendem Kochen ihres sauren Kaliumsalzes mit Wasser spaltet sie sich in Kohlensäure, Ameisensäure und Biuret (282), beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Kohlensäure, Ammoniak und Oxalsäure (239). Durch Natriumamalgam oder Zinkstaub wird sie in Hydroxansäure übergeführt (282).

Die Allantoxansäure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, welche meistens gut krystallisirbar sind. Die neutralen Salze werden mit Ausnahme des Bleisalzes durch Essigsäure in die sauren Salze übergeführt. Letztere werden durch Essigsäure erst beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

$C_4H_2N_3O_4 \cdot NH_4$. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln (282). — $C_4HN_3O_4(NH_4)_2$. Leichter lösliche Krystalle (282). — $C_4H_2N_3O_4K$. Seideglänzende Nadeln, in 160 Thln. kaltem Wasser löslich (278). — $C_4HN_3O_4K_2 + H_2O$. Lange, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (282). — $(C_4H_2N_3O_4)_2Ba + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (282). — $C_4HN_3O_4Ba + 2H_2O$. Niederschlag (278, 282). — $(C_4H_2N_2O_4)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$. Aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag (282). — $C_4HN_3O_4Pb$ (278, 282). — $C_4H_2N_3O_4Ag$. Krystallinische Fällung (278, 282). — $C_4HN_3O_4Ag_2$. Gelatinöse Fällung (282).

Der Monoäthylester, $C_4H_2N_3O_4 \cdot C_2H_5$, wurde aus dem sauren Silbersalz durch Aethyljodid als nicht krystallinische, honigartige Masse gewonnen (282).



Allantoxaïdin, $C_3H_3N_3O_2 + H_2O =$ [Formel] $+ H_2O$ (282). Allantoxansäure spaltet sich, wenn man sie aus ihren Salzen frei macht, in Kohlensäure und diese Verbindung: $C_4H_3N_3O_4 = CO_2 + C_3H_3N_3O_2$.

Darstellung. Man zersetzt allantoxansaures Blei unter siedendem Wasser durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Krystallisation.

Kleine, glänzende, harte Prismen oder Tafeln, die an der Luft verwittern. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, wenig in Alkohol, nicht in Aether. Nicht schmelzbar. Beim Erhitzen entwickelt sich Blausäure, dann Ammoniak und Cyansäure. Das Allantoxaïdin reagirt sauer und fungirt als einbasische Säure. Es löst sich leicht in Alkalien. Alkohol fällt aus diesen Lösungen die krystallinischen Alkalisalze. Diese sind indess äusserst unbeständig. Schon auf Zusatz von kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien, ebenso beim Kochen mit Wasser, zersetzt sich das Allantoxaïdin in Biuret und Ameisensäure: $C_3H_3N_3O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + CH_2O_2$.

$C_3H_2N_3O_2K$. — $C_3H_2N_3O_2Ag$. Amorpher Niederschlag.

Hydroxansäure, $C_8H_{10}N_6O_7$ (282). Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub auf die wässrige Lösung des sauren allantoxansauren Kaliums: $2C_4H_2N_3O_4K + 6H = C_8H_8N_6O_7K_2 + H_2O$.

Die freie Säure wird aus ihren Salzen durch Salzsäure als krystallinisches, aus kleinen Nadeln bestehendes, selbst in heissem Wasser schwer lösliches Pulver gefällt, welches durch Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen wird. Erst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zerfällt die Hydroxansäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak. Durch Erhitzen mit Bromwasser entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Biuret. Uebermangansaures Kalium erzeugt allantoxansaures Salz.

Die Hydroxansäure reagirt sauer, zersetzt kohlensaure und essigsaure Salze. Sie ist zweibasisch; die Darstellung saurer Salze gelang indess nicht.

$C_8H_8N_6O_7(NH_4)_2$. Schwer lösliche Nadeln. — $C_8H_8N_6O_7Na_2$. — $C_8H_8N_6O_7K_2$. Kleine

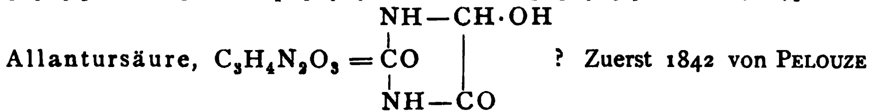
Prismen, in 65 Thln. kaltem Wasser löslich. — $C_8H_8N_6O_7Mg + 4H_2O$. — $C_8H_8N_6O_7Ba + 2H_2O$. — $C_8H_8N_6O_7Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_8H_8N_6O_7Ag_2 + 3H_2O$.

Allansäure, $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$. Entsteht neben Harnstoff und Allantursäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoïn (277).

Darstellung. Zerriebenes Allantoïn wird unter Abkühlung mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1·35 übergossen und die Lösung über Wasser gestellt. Die ausgeschiedenen Krystallkrusten werden aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt.

In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln von saurer Reaction, welche sich bei 210—220° ohne Schmelzung zersetzen.

Salze. $C_4H_4N_5O_5 \cdot NH_4$. Wohlausgebildete Prismen. — $C_4H_4N_5O_5Ag + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich in warmem Wasser löst und daraus krystallinisch abscheidet. — $(C_4H_4N_5O_5)_2Pb + 2H_2O$. — $C_4H_4N_5O_5 \cdot PbOH$. — $2(C_4H_4N_5O_5)_2Pb + 5Pb(OH)_2$.



Allantursäure, $C_3H_4N_2O_3 = \begin{array}{l} NH-CH\cdot OH \\ \mid \quad\quad \mid \\ CO \\ \mid \quad\quad \mid \\ NH-CO \end{array}$? Zuerst 1842 von PELOUZE (281) neben Harnstoff erhalten durch Erwärmen von Allantoïn mit Salpetersäure, oder durch Erhitzen von Allantoïn, daher auch von Harnsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser, sowie durch Erhitzen von Allantoïn mit Wasser auf 140°: $C_4H_6N_4O_3 + H_2O = CON_2H_4 + C_3H_4N_2O_3$. Identisch mit der »Lantanursäure«, welche SCHLIEPER als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allantoïn aus Harnsäure mittelst Ferridcyankalium erhielt (9) und mit dem »Difluan«, welches er neben anderen Produkten beim Kochen von Alloxansäure mit Wasser beobachtete (8).

Allantursäure scheint ferner bei der Oxydation des Hydantoïns (Glycolylharnstoffs) mit Salpetersäure zu entstehen (12). Sie bildet sich beim Kochen von Uroxansäure (128, 282) und von Allantoïnsäure (282) mit Wasser, entsteht auch neben Glycoluril und Harnstoff bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (280).

Die Allantursäure ist eine gummiartige, zerfliessliche Masse, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in die Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure und des Harnstoffs, d. h. in Oxalsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Ammoniak (238).

Die Salze sind meistens nicht krystallisirbar. $C_3H_3N_2O_3K + C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O$. Harte Krystallkrusten, in 9—10 Thln. kaltem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol (9). — $(C_3H_3N_2O_3)_2Ba$. Amorph, leicht löslich, durch Alkohol fällbar (128), — $(C_3H_3N_2O_3)_2Pb$ (9) $(+ 3H_2O)$ (282), unlöslicher Niederschlag.

Glyoxylharnstoff, $C_3H_4N_2O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHO$? (101). Diese mit der Allantursäure isomere, aber nicht identische (282) Verbindung entsteht durch Zersetzung der Oxonsäure, wenn deren Kaliumsalz mit überschüssiger Essigsäure versetzt wird: $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$, wobei sich die Kaliumverbindung $C_3H_3N_2O_3K$ als ziemlich schwer lösliches Krystallpulver abscheidet. Der freie Glyoxylharnstoff krystallisirt in dicken, glänzenden Nadeln, reichlich in heissem Wasser löslich, wenig in kaltem.

$C_3H_3N_2O_3Ag$. Weisses Pulver.

Dimethylglyoxylharnstoff, $C_3H_2N_2O_3(CH_3)_2$, (Dimethylallantursäure?) wurde aus Dimethylparabansäure durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen (246). In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, in Aether unlösliche Nadeln, unter 100° schmelzend und unzersetzt sublimirbar. Neutral, durch Metallsalze nicht fällbar. Die Verbindung liefert bei der Oxydation

wieder Dimethylparabansäure. Durch Kochen mit Barytwasser wird sie in Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure zerlegt.

Glycoluril, $C_4H_6N_4O_2$ (280), bildet sich bei der Einwirkung von höchstens 1proc. Natriumamalgam auf Allantoïn in schwach sauer gehaltener, heisser, gesättigter Lösung. Es scheidet sich beim Erkalten in kleinen, octaëdrischen Krystallen, oder bei langsamer Abkühlung in spiessigen Nadeln aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, und durch Wasser unverändert fällbar. Neutral. Jodwasserstoff wirkt nicht ein. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das Glycoluril in Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und Hydantoïnsäure (280), beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in Harnstoff und Hydantoïn (287).

$C_4H_4N_4O_2Ag_2$. Strohgelber, flockiger Niederschlag (280).

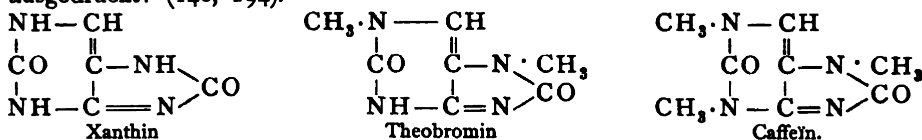
Anhang: Xanthingruppe.

Die bekannteren der dieser Gruppe augehörenden Verbindungen sind das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$, das Sarkin $C_5H_4N_4O$, Guanin $C_5H_5N_5O$, Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ und Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$.

Die nahe Beziehung, in welcher diese Körper zu der Harnsäure stehen, ist erst seit Kurzem für die meisten durch Ermittlung ihrer Constitution gedeutet worden (146), aber schon viel früher wurde man durch verschiedene Umwandlungen des einen in den andern dazu geführt, sie in eine Gruppe zusammenzufassen und durch die Wahrnehmung, dass die Glieder dieser Gruppe zum Theil dieselben Zersetzungsprodukte wie die Harnsäure lieferten, veranlasst, sie der Harnsäuregruppe anzureihen. Man führte das Guanin durch salpetrige Säure in Xanthin (290), das Theobromin durch Behandlung seiner Silberverbindung mit Methyljodid in Caffeïn über (221); man erhielt durch Oxydation des Guanins dieselbe Parabansäure, wie aus der Harnsäure (221), erkannte das durch Oxydation des Caffeïns erhaltene »Cholestrophan« (187) als Dimethylparabansäure (221) und die bei derselben Oxydation entstehende »Amalinsäure« (183) als Tetramethylalloxantin (185).

Die Aehnlichkeit der empirischen Formeln von Harnsäure, Xanthin und Sarkin ($C_5H_4N_4O_3$, $C_5H_4N_4O_2$ und $C_5H_4N_4O$) verleitete sogar zur Annahme noch direkterer Beziehungen zwischen diesen drei Körpern, als thatsächlich vorhanden sind. Die angeblichen Beobachtungen, dass durch Reduction von Harnsäure Xanthin und Sarkin (291) und dass durch Oxydation von Sarkin durch Salpetersäure Xanthin erhalten werde (293), haben sich als irrig erwiesen (123, 292). Dagegen ist die früher vergeblich versuchte (221) Methylirung von Xanthin zu Theobromin gelungen und dadurch das Theobromin als Dimethylxanthin, somit das Caffeïn als Trimethylxanthin erkannt (146).

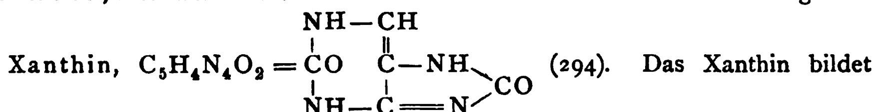
Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt: (146, 294).



Für das Guanin sind bisher noch die beiden folgenden Formeln möglich:



von denen die erste die wahrscheinlichere ist (294). Für das Sarkin, welches sich von dem Xanthin nur durch einen Mindergehalt von einem Sauerstoffatom unterscheidet, lässt sich eine Constitutionsformel noch nicht mit Sicherheit angeben.



(294). Das Xanthin bildet den Hauptbestandtheil gewisser, sehr seltener Harnsteine. In einem solchen wurde es 1817 von MARCET (295) entdeckt, der es wegen der gelben Farbe des beim Verdampfen mit Salpetersäure entstehenden Rückstands »*xanthic oxide*« nannte. Ein andrer Xanthin-Harnstein wurde von WÖHLER u. LIEBIG (296) und später von STAEDELER (297) untersucht. WÖHLER u. LIEBIG ermittelten die Zusammensetzung des Xanthins und nannten es »Harnoxyd« (296). GMELIN (298) schlug die Bezeichnung »Xanthin« vor.

Ausser in jenen seltenen Harnsteinen (vergl. auch 299) findet sich das Xanthin als normaler Bestandtheil in sehr geringer Menge im menschlichen Harn (300, 301), der etwas grössere Mengen nach dem Gebrauch von Schwefelbädern (302), sowie bei Nierenentzündung (303) enthalten soll. Es ist ebenfalls im Schafharn (304) und Schweineharn (322) vorhanden. Xanthin wurde ferner neben Sarkin gefunden in der Milz (300, 307), dem Gehirn (300, 307), der Leber (300, 307, 308), den Nieren (307), der Thymusdrüse (300) und der Pankreasdrüse (300, 303, 306, 307) des Rindes, in der menschlichen Leber bei acuter Atrophie (300), im Muskelfleisch des Ochsen (300, 307), des Pferdes (300, 305, 306), des Hundes (307), eines Delphins (305), der Fische (300), in einem ausgehusteten Concrement (309), im Leichenblut von Menschen und Hunden (311). Auch in einer Sorte Guano wurde Xanthin nachgewiesen (310, vergl. 221).

Xanthin und Sarkin (sowie auch Guanin, Adenin und anscheinend Carnin) entstehen durch Spaltung des Nucleïns, z. B. beim Kochen des letzteren mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (316). Da das Nucleïn ein Bestandtheil aller entwicklungsfähigen Gewebe ist, so kommt jenen Xanthinkörpern eine allgemeine Verbreitung in den Geweben der Thiere und Pflanzen zu (340, 438). Sie wurden namentlich gefunden in der Hefe (312, 323), in keimenden Pflanzen, — Malzkeimlingen (313), Lupinenkeimlingen (313, 314) in einem Falle auch im Wein (315). Xanthin, Sarkin und anscheinend auch Guanin begleiten das Caffeïn im chinesischen Thee (303). Xanthin und Sarkin lassen sich aus (nucleïnhaltigem?) Fibrin durch künstliche Pankreasverdauung darstellen (311).

Aus dem Guanin wird Xanthin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten (290, 221). Nach GAUTIER (319) soll es sich unter den beim Erhitzen von Blausäure mit Wasser im geschlossenen Rohr entstehenden Produkten befinden.

Darstellung. 10 Grm. reines Guanin löst man in einem siedend heissen Gemisch von 20 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 150 Grm. Wasser und trägt in die auf 70—80° abgekühlte Flüssigkeit unter starkem Umschütteln allmählich eine Lösung von 8 Grm. käuflichem (90$\frac{8}{8}$) salpetrigsaurem Natrium ein. Das Xanthin scheidet sich während dieser Operation zum grössten Theil als krystallinisches Pulver ab. Sobald der Geruch der salpetrigen Säure beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, lässt man erkalten und filtrirt nach 1—2 Stunden den Niederschlag ab (146).

Darstellung aus Fleisch oder Fleischextract: (318), aus Harnsteinen: (229), Nachweisung im Harn (302), Abscheidung aus Harn: (317) Abscheidung von Xanthin und Sarkin aus thierischen Organen: (307).

Quantitative Bestimmung im Fleisch, Trennung vom Sarkin: (318).

Das Xanthin bildet ein aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes, weisses oder gelblich weisses Pulver, welches beim Drücken Wachsglanz annimmt. Löslich in 1336—1498 Thln. siedendem Wasser, erst in 14151—14583 Thln. Wasser von 16° (308), vergl. (297, 221), reichlicher löslich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen (306). Unlöslich in Alkohol und Aether. Von Ammoniak wird das Xanthin reichlicher als die Harnsäure gelöst, sehr leicht von Kalilauge. Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird es aus diesen Lösungen gefällt. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reines Xanthin (297, 306). Das Xanthin verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbliche Lösung, aus welcher das Xanthin durch Wasser nicht wieder gefällt wird (296).

Beim Erhitzen sublimirt das Xanthin theilweise unzersetzt (221); der grössere Theil aber verkohlt, ohne zu schmelzen, unter Entweichen von Kohlensäure, Ammoniak, Dicyan und Blausäure.

Durch Kochen mit Barytwasser wird es kaum angegriffen, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220—230° aber zu Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak und Glycocoll zersetzt (320). Im Organismus scheint es zu Kohlensäure und Harnstoff oxydirt zu werden (321, vergl. 303). Bei der Oxydation durch chlorsaures Kalium und Salzsäure liefert es Alloxan und Harnstoff (146).

Durch Erhitzen seiner Bleiverbindung mit Methyljodid wird das Xanthin in Theobromin übergeführt (146).

Reactionen. Wird Xanthin mit Salpetersäure in Siedhitze verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kalilauge gelbroth und beim Erhitzen damit violettroth färbt (290). Bringt man etwas Xanthin auf einem Uhrglase mit einem Gemisch von Chlorkalk und Natronlauge zusammen, so umgiebt es sich mit einem dunkelgrünen Hof, der sich bald braun färbt und dann verschwindet (vergl. 296). Beim Kochen mit Chlorwasser und vorsichtigem Verdampfen der Lösung giebt das Xanthin (146) (wie Caffeïn, Theobromin, Harnsäure) einen gelblichen Rückstand, der in höherer Temperatur roth wird und mit Ammoniak eine intensiv purpurrothe Lösung liefert. — Wird eine kleine Menge Xanthin (316, 171) [nicht Sarkin (343)] mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure bis zum Aufhören der schwachen Gasentwicklung erwärmt und dann zur Trockne verdunstet, so nimmt der Rückstand in einer Ammoniakatmosphäre eine dunkel rosenrothe Farbe an. — Eine selbst sehr verdünnte wässrige Xanthinlösung wird durch Quecksilberchlorid weiss gefällt (302). In schwach ammoniakalischer Lösung erzeugt salpetersaures Silber eine weisse Fällung, essigsaures Kupfer einen schweren, hellgrünen Niederschlag (306). Phosphormolybdänsäure giebt mit der Lösung von Xanthin in Salpetersäure einen gelben Niederschlag, der sich aus heisser Salpetersäure in mikroskopischen Würfeln abscheidet (306).

Die Constitution des Xanthins ergab sich aus derjenigen des Caffeïns (s. d.), nachdem das Xanthin durch successive Methylirung in Theobromin und Caffeïn übergeführt und letzteres dadurch als Trimethylxanthin erkannt worden war

Verbindungen mit Säuren, Basen und Salzen.

$C_5H_4N_4O_2 \cdot HCl$ krystallisirt aus der Lösung des Xanthins in heisser, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in warzigen Anhäufungen feiner, seideglänzender Krystalle, beim Verdunsten in hexagonalen Blättern. Schwer löslich in Wasser (290, 306, 308, 299, 331). — Salpetersaures Xanthin. Gelbe, warzenförmige Masse (290). — $C_5H_4N_4O_2 \cdot SO_4H_2 + H_2O$. Krystallschuppen, die durch Wasser zersetzt werden (290).

$C_5H_4N_4O_2 \cdot Ba(OH)_2$. Schwer lösliche Verbindung, welche beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser entsteht (290). — $C_5H_4N_4O_2 \cdot Ag_2O$ (= $C_5H_2N_4O_2Ag_2 + H_2O$) wird aus ammoniakalischer Xanthinlösung durch salpetersaures Silber als gelatinöser Niederschlag gefällt (290). — Xanthinblei (294).

$C_5H_4N_4O_2 \cdot NO_3Ag$ (290, 318) entsteht als flockiger Niederschlag auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer salpetersauren Xanthinlösung. Die Verbindung wird durch Wasser allmählich zersetzt und scheidet sich aus ihrer Lösung in warmer, verdünnter Salpetersäure nur äusserst langsam wieder ab. [Trennung von Xanthin und Sarkin (318).]

Bromxanthin, $C_5H_3N_4O_2Br$ (186), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromguanin, sowie auch beim Erhitzen von Xanthin mit trocknem Brom auf schliesslich 140—150°. Farbloses, krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalien, ziemlich leicht auch in concentrirten Mineralsäuren, aus denen es aber durch Wasser theilweise wieder ausgeschieden wird.

Theobromin (Dimethylxanthin), $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$



$CH_3 \cdot N$ — CH
= CO C—N·CH_3. Von Woskresensky 1841 in den Cacaobohnen
NH—C=N—CO

(den Samen von *Theobroma cacao* L.) entdeckt (344). Glasson (345) ermittelte 1847 die richtige Zusammensetzung und stellte die Homologie mit dem Caffeïn fest. Von Fischer (294) wurde 1882 das Theobromin aus Xanthinblei und Methyljodid gewonnen.

Es ist nicht nur in den Kernen, sondern auch in den Schalen (346) der Cacaobohnen enthalten. Ausserdem ist es als Begleiter des Caffeïns in den Kolanüssen (347) gefunden, wie es umgekehrt in den Cacaobohnen von kleinen Mengen Caffeïn begleitet wird (348).

Darstellung. Entölte Cacaomasse wird mit ihrem gleichen Gewicht Calciumhydroxyd gemengt und das Gemenge wiederholt am Rückflusskühler mit 80 proc. Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich schon ein Theil des Theobromins als weisses Krystallpulver ab. Der Rest wird durch Abdestilliren des Alkohols, Eindampfen auf ein kleines Volumen und Umkrystallisiren des Ausgeschiedenen gewonnen (349), vergl. (344, 350, 351).

Darstellung aus Cacaoschalen: Die wässrige Abkochung der Schalen wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit und mit überschüssiger gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft, worauf man dem Rückstand durch Auskochen mit 80proc. Alkohol das Theobromin entzieht (352). (Ausbeute 0·27—0·34 %.)

Ueber die quantitative Bestimmung in den Cacaobohnen s. (353).

Gehalt der Cacaobohnen (ohne Schale): 1·34—1·66 % (353), 1·2—1·5 % (350), 0·9 % (354), 1·2—4·6 % (355).

Gehalt der Schalen: 0·42—1·11 % (353), 1·0 % (350).

Glänzende, mikroskopische Krystalle des rhombischen Systems (356), bei 17° in 1600 Thln., bei 100° in 148·5 Thln. Wasser löslich (357), vergl. (350). Löslich in 4284 Thln. absolutem Alkohol von 17°, in 422·5 Thln. siedendem absolutem Alkohol (357), vergl. (350), in 105 Thln. siedendem Chloroform (357). Fast unlöslich in kaltem Aether (350). In kaltem Benzol viel weniger löslich, als das Caffeïn (348). Leicht löslich in Alkalien. Bei 290—295° unzersetzt sublimirbar (356).

Durch Behandeln mit Chlor und Wasser (358), vergl. (359), oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (166, 146) werden aus dem Theobromin Methylalloxan und Methylharnstoff gebildet, im letzteren Falle neben Apotheobromin (166). Auch durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure entsteht anscheinend Methylalloxan (345). Chromsäuremischung (241), sowie concentrirte Salpetersäure (349) erzeugen Methylparabansäure, Methylamin und Kohlensäure.

Durch Behandlung seiner Silberverbindung mit Methyljodid wurde das Theobromin in Caffeïn übergeführt (221, 361). Letzteres entsteht auch beim Erwärmen von Theobromin mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge (349). Durch Er-

hitzen mit kalt gesättigter Salzsäure auf 240—250°, sowie durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird das Theobromin in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure und Ameisensäure gespalten (349).

Salze. Mit stärkeren Säuren verbindet sich das Theobromin zu meist gut krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche aber schon durch Wasser oder Alkohol theilweise oder ganz zersetzt werden, auch ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, beim Erhitzen auf 100° verlieren. $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$ (349), vergl. (345). Farblose, rosettenartig gruppirte Nadeln. — $(C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ (345, 349) [auch mit $5H_2O$ (349)]. Orangegelbe, monokline Prismen, aus salzsäurehaltigem Wasser unzersetzt krystallisirbar. — $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, büschelig gruppirte Nadeln (349). — $C_7H_8N_4O_2 \cdot HBr + H_2O$ (349). Durchsichtige Tafeln. — Das Tetrajodid, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HJ \cdot J_3$ (363), bildet sich in schönen, grossen, fast schwarzen Prismen, wenn eine Lösung des Theobromins in starker Salzsäure mit Jodkalium versetzt und längere Zeit an der Luft stehen gelassen wird. Schon durch kaltes Wasser, leicht durch Erwärmen mit Weingeist wird es zersetzt. — $C_7H_8N_4O_2 \cdot NO_3H$ (345, 350, 349). Schiefe, rhombische Säulen. — $C_7H_8N_4O_2 \cdot NO_3Ag$ (345) scheidet sich in schwer löslichen Nadeln aus, wenn eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Theobromin mit Silbernitrat versetzt wird. (Erkennung kleiner Mengen Theobromins.) — Schwefelsaures Theobromin konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden (349). — Essigsaures Theobromin, $C_7H_8N_4O_2 \cdot C_2H_4O_2$ (349), scheidet sich aus der Lösung in heisser Essigsäure beim Erkalten als weisser, voluminöser Niederschlag ab, der schon an der Luft liegend die Essigsäure verliert.

Theobrominsilber, $C_7H_7N_4O_2Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$ (221, 361). Durch Fällung einer ammoniakalischen Theobrominlösung mit salpetersaurem Silber wird ein gallertartiger Niederschlag erhalten, der sich in heissem Ammoniak ziemlich leicht löst. Wird aus dieser Lösung das Ammoniak weggekocht, so scheidet sich die Silberverbindung als körnig krystallinischer Niederschlag aus.

In Alkalien oder Barytwasser löst sich das Theobromin zu Verbindungen, die schon durch Kohlensäure wieder zersetzt werden:

Theobrominnatrium ist eine leicht lösliche, weisse Masse, deren Lösung durch Schwermetallsalze gefällt wird (360). — Die Bariumverbindung, $(C_7H_7N_4O_2)_2Ba$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln (360).

Bromtheobromin, $C_7H_7BrN_4O_2$ (362, 146). Theobromin wird in kaltes, trocknes Brom eingetragen, nach 12 Stunden das Brom abdestillirt, der Rückstand auf 150° erhitzt, bis fast kein Bromwasserstoff mehr entweicht, mit schwefliger Säure behandelt, in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Schwefelsäure gefällt. Weisses, krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leichter in concentrirter Salzsäure, schwer in Ammoniak, leicht in Alkalien. — Seine Kaliumverbindung ist fast unlöslich in Alkohol und wird durch alkoholische Kalilauge erst bei stundenlangem Kochen unter tiefgehender Spaltnng zersetzt. — Die Silberverbindung wird durch Fällen mit Silbernitrat aus heisser, ammoniakalischer Lösung als krystallinischer Niederschlag erhalten.

Bromäthyltheobromin, $C_7H_6(C_2H_5)BrN_4O_2$ (146). Durch Erhitzen des Bromtheobrominsilbers mit Aethyljodid erhalten. Dem Bromcaffeïn sehr ähnlich.

Aethoxyäthyltheobromin, $C_7H_6(C_2H_5)(O \cdot C_2H_5)N_4O_2$ (146), entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge. Feine Nadeln. Schmp. 153°.

Hydroxyäthyltheobromin, $C_7H_6(C_2H_5)(OH)N_4O_2$ (146), bildet sich neben Aethylchlorid beim Kochen der vorigen Verbindung mit Salzsäure. Dem Hydroxycaffeïn durchaus ähnlich.

Diäthoxyhydroxytheobromin, $C_7H_5(C_2H_5)(O \cdot C_2H_5)_2N_4O_2$ (146), wird aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit Brom und Alkohol erhalten. Schmp. 152°.

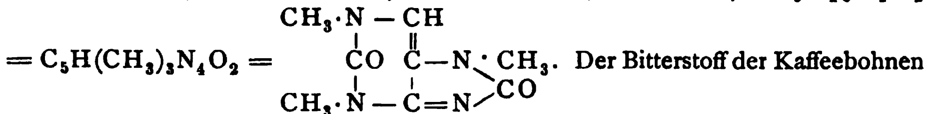
Apotheobromin, $C_6H_5N_3O_5$, entsteht neben Methylalloxan und Methylharnstoff bei der Behandlung des Theobromins mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (166). In kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Beim Kochen mit Wasser entwickelt es Kohlensäure. Schmp. 185°.

Apoäthyltheobromin, $C_8H_9N_3O_5$. Diese dem Apocaffeïn (Apomethyltheobromin) homologe Verbindung entsteht, wenn das Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin mit starker Salzsäure ver-

dampft, oder neben Hypoäthyltheobromin, wenn in eine stark abgekühlte Lösung von Hydroxyäthyltheobromin in rauchender Salzsäure Chlor eingeleitet wird (146). Krystallinisch, in Wasser schwerer löslich als das Apocaffeïn. Giebt beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung das nächste Homologe der Caffursäure.

Hypoäthyltheobromin, $C_7H_9N_3O_3$ (146). Diese dem Hypocaffeïn entsprechende und ihm sehr ähnliche Verbindung wird aus dem Produkt der obengenannten Reaction erhalten, indem man das Apoäthyltheobromin durch Kochen mit Wasser zerstört. Farblose, compacte Krystalle, leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, bei 142° schmelzend, unzersetzt destillirbar.

Caffeïn (Theïn. Trimethylxanthin. Methyltheobromin), $C_8H_{10}N_4O_2$



$= C_5H(CH_3)_3N_4O_2 =$ Der Bitterstoff der Kaffeebohnen war nur in unreinem Zustande bekannt (364), bis 1820 von RUNGE (365) und bald darauf von PELLETIER und CAVENTOU (366) und von ROBIQUET (367) das reine Caffeïn dargestellt wurde. OUDRY (368) gewann die Verbindung 1827 aus dem chinesischen Thee, hielt sie für verschieden vom Caffeïn und nannte sie »Theïn«. BERZELIUS (369) wies auf die grosse Aehnlichkeit dieses Theïns mit dem Caffeïn hin. Von JOBST (370) und MULDER (371) wurde die Identität festgestellt.

Die Zusammensetzung wurde 1832 von PFAFF und LIEBIG (372) und von WÖHLER (373) ermittelt, vergl. (382). Von STRECKER wurde es 1861 aus Theobrominsilber und Jodmethyl dargestellt (221, 361).

Ausser in den Kaffeebohnen und im Thee ist das Caffeïn auch in den Blättern des Kaffeestrauchs (*Coffea arabica* L.) (374, 375), im Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis* LAMH.) (376, 377), in der Guarana (einer aus den Samen von *Paullinia sorbilis* L. bereiteten Paste (378, 379) und in den Kolanüssen (von *Sterculia acuminata* PAL. DE B.) enthalten (380). Auch in den Blättern von in Treibhäusern gezogenen *Thea*- und *Coffea*-Arten wurde es nachgewiesen (381). Es ist ferner in untergeordneter Menge neben dem Theobromin in den Cacaobohnen gefunden (348), wie es umgekehrt in den Kolanüssen von etwas Theobromin begleitet wird (347). Im Thee sind neben dem Caffeïn Xanthin, Sarkin und anscheinend Guanin enthalten (303).

Darstellung. Für die Darstellung des Caffeïns in grösserem Maassstabe dient immer der Thee oder dessen Abfall, der Theestaub, als Ausgangsmaterial. Man fällt die wässrige Theeabkochung mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdampft die abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation und reinigt das Caffeïn durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist (370).

Die auf etwa 70 Kilo verdampfte Abkochung von 100 Kilo Thee wird mit 5 Kilo aufgeschlämmter Bleiglätte digerirt, die nach 24 Stunden klar abgegossene Flüssigkeit zum Syrup eingedampft und dieser nach Zusatz von 8 Kilo Pottasche mit 80 und nochmals mit 40 Kilo 90proc. Alkohol ausgezogen. Von den klaren Auszügen destillirt man den Alkohol ab und krystallisirt den Rückstand aus 10—15 Kilo heissem Wasser. Das Caffeïn wird dann durch Lösen in Benzol und nach dem Abdestilliren des letzteren durch nochmalige Krystallisation aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas Thonerdehydrat gereinigt. Ausbeute 0·5—2·0 § (383), vergl. auch (384—388).

Darstellung aus Kaffeebohnen: (389—391).

Darstellung aus Guarana: (388, 397).

Bestimmung des Caffeïns im Thee: (387, 392—395), im Kaffee: (396, 393), im Paraguaythee: (398, 393), in der Gnarana: (397).

Gehalt an Caffeïn im Thee: 0·9—2·0 § (395), 0·82—2·55 § (386), 2·0—2·1 § (374), 1·0—2·5 § (im Ziegelthee bis 3·5 §) (392). Junge Theeblätter, wie sie zur Bereitung der besseren Theesorten dienen, enthalten mehr Caffeïn, als die älteren (394).

In Kaffeebohnen: 0·5—1·0% (401), 0·8—1·0% (374), 0·35% (386), reichlich 0·5% (389), 0·52% (390), 0·71—0·85% (402). Bei mässigem Rösten der Bohnen geht nur wenig Caffeïn verloren (402).

In Kaffeeblättern: 1·15—1·25% (374).

In der Guarana: 5·0—5·1% (400), 5·05% (397).

In den Kolanüssen: 2·13% (380), 2·35% (347).

Im Paraguaythee: 0·44% (398), 0·45% (399), 1·1—1·2% (374).

Das Caffeïn krystallisirt in sehr langen, seideglänzenden, biegsamen Nadeln. Diese enthalten, wenn sie aus wässriger Lösung abgeschieden sind, 1 Mol. Krystallwasser, verwittern an der Luft und werden in trockner Luft langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 100° ganz wasserfrei. Schon bei 130° verdampft das Caffeïn sehr merklich. Es schmilzt bei 234—235° (221). Schon unterhalb dieser Temperatur [bei etwa 177° (399)] ist es unzersetzt sublimirbar. Spec. Gew. 1·23 bei 19° (403). Geschmack schwach bitter. Bei 15—17° lösen 100 Thle. Wasser 1·35 Thle. wasserfreies Caffeïn, 100 Thle. Alkohol (85 proc.) 2·30 Thle., absoluter Alkohol nur 0·61 Thle., käuflicher Aether 0·19 Thle., absoluter Aether 0·0437 Thle., Chloroform 12·97 Thle., Schwefelkohlenstoff 0·0583 Thle., Petroleumäther 0·025 Thle; — bei 65° lösen 100 Thle. Wasser 45·55 Thle; — bei ihrem Siedepunkt lösen 100 Thle. absoluter Alkohol 3·12 Thle., absoluter Aether 0·36 Thle., Chloroform 19·02 Thle., Schwefelkohlenstoff 0·454 Thle. (396), vergl. (399).

Benzoesaures, zimmtsaures und salicylsaures Natrium erhöhen die Löslichkeit des Caffeïns in Wasser (406).

Ueber die physiologische Wirkung s. (402). Durch 0·375—0·5 Grm. wurden Katzen, Kaninchen und Meerschweine getödtet (404). Künstliche Respiration hebt die giftige Wirkung auf (402). Das Caffeïn lässt sich nach der Vergiftung im Mageninhalt, im Blut, im Harn und in der Galle nachweisen (404). Nicht tödtliche Dosen werden durch den Harn fast vollständig wieder ausgeschieden (360).

Reaction. Beim Abdampfen mit Chlorwasser hinterlässt das Caffeïn einen gelblichen Rückstand, der beim Erwärmen roth wird und mit Ammoniak eine intensiv purpurrothe Lösung giebt (405). (Bildung von Amalinsäure und Murexoïn. Ebenso verhalten sich Xanthin, Theobromin und Harnsäure.)

Von kalter Kali- oder Natronlauge wird das Caffeïn allmählich wesentlich zu Caffeïdincarbonsäure gelöst: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_8H_{12}N_4O_3$, die beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung in Caffeïdin und Kohlensäure zerfällt: $C_8H_{12}N_4O_3 = C_7H_{12}N_4O + CO_2$ (360). Ebenso wird bei anhaltendem Kochen des Caffeïns mit Barytwasser kohlensaures Barium ausgeschieden (371) und Caffeïdin gebildet (407, 408). Letzteres zerfällt schliesslich weiter in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin (409, 408): $C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + NH_3 + 2CH_3 \cdot NH_2 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$. In diese fünf Verbindungen wird das Caffeïn auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240—250° gespalten (361). Mit Chlor liefert es in wässriger Lösung Amalinsäure (Tetramethylalloxantin), Methylamin und Cyanchlorid (183), die aber sämmtlich schon secundäre Produkte sind. Bei vorsichtiger Behandlung mit Chlor, oder besser mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, zerfällt das Caffeïn zunächst in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff: $C_8H_{10}N_4O_2 + O_2 + 2H_2O = C_6H_8N_2O_5 + C_2H_6N_2O$ (146, 166). Zugleich entsteht Apocaffeïn (166). Das Dimethylalloxan wird dann weiter in Amalinsäure und Cholestrophan (Dimethylparabansäure) übergeführt. Chromsäuremischung oxydirt das Caffeïn zu Cholestrophan,

Ammoniak, Methylamin und Kohlensäure: $C_8H_{10}N_4O_2+3O+2H_2O=C_5H_6N_2O_3+NH_3+CH_3\cdot NH_2+2CO_2$ (241). Auch durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Amalinsäure, dann unter Entwicklung von Kohlensäure Cholestrophan und Methylamin, aber kein Ammoniak (349). Mit Brom addirt sich das Caffeïn zunächst zu einem Dibromid (409, 410), Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen ausser Monobromcaffeïn (409) Amalinsäure und Cholestrophan (410).

Das Caffeïn reagirt neutral, vermag sich aber mit Säuren zu Salzen zu verbinden. Diese werden schon durch Wasser oder Alkohol und, soweit ihre Säuren flüchtig sind, auch durch Erhitzen oder schon beim Verweilen an der Luft zersetzt.

$C_8H_{10}N_4O_2\cdot HCl+2H_2O$. Grosse, wohlausgebildete, monokline Krystalle, die durch Wasser zersetzt werden und sich beim Liegen an der Luft allmählich in reines Caffeïn verwandeln (414, 413, 361). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot 2HCl$. Trocknes Caffeïn absorbirt soviel Salzsäuregas, dass diese Verbindung entsteht (415, 413). — $(C_8H_{10}N_4O_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag oder bei heisser Fällung körnige Krystalle (377, 382), löslich in 20 Thln. kaltem Wasser, in 50 Thln. kaltem Alkohol (398). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$ krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln (382). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot HBr+2H_2O$. Farblose, wohlausgebildete Krystalle (413). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot HJ$ und $C_8H_{10}N_4O_2\cdot 2HJ$ (?) sind sehr zersetzlich (413). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot HJ\cdot J_2+1\frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich aus einer Lösung von Caffeïn in alkoholischer Jodwasserstoffsäure namentlich im Sonnenlicht in langen, metallgrün glänzenden Prismen ab (411). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot HCl\cdot ClJ$. Aus salzsaurem Caffeïn und Chlorjod. Schiefe, rhombische Prismen (412). Schmp. 175° (416). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot NO_3H+2H_2O$. Dicke, gelbliche Nadeln (413). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot NO_3Ag$. In kaltem Wasser schwer lösliche, im trocknen Zustande lichtbeständige Krystalle (382). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot SO_4H_2$ krystallisirt aus schwefelsäurehaltigem Alkohol in glänzenden Nadeln, unter Umständen auch mit $1H_2O$ (413). — Phosphormolybdänsaures Caffeïn (417).

$C_8H_{10}N_4O_2\cdot Hg(CN)_2$. In kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln (382, 419). Rhombisch (420). — $C_8H_{10}N_4O_2\cdot HgCl_2$, scheidet sich aus der gemischten Lösung von Caffeïn und Quecksilberchlorid in langen, seideglänzenden Nadeln ab. Die Lösung wird in Siedhitze nicht zersetzt (382, 418).

Essigsaures Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot(C_2H_4O_2)_2$. — Buttersaures Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot C_4H_8O_2$. — Baldriansaures Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot C_5H_{10}O_2$ (413). — Kaffeesaures Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot C_9H_8O_4+2H_2O$ (421). — Ameisensaures Caffeïn konnte nicht erhalten werden (413). Mit Citronensäure verbindet sich das Caffeïn ebenfalls nicht. Das früher arzneilich verwendete »*Coffeïnum citricum*« war nur Caffeïn (414, 422).

Caffeïnmethyljodid, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot CH_3J+H_2O$ (411, 425, 361, 424). Wird durch Erhitzen von entwässertem Caffeïn mit Methyljodid auf 130° erhalten. Es bildet grosse, farblose, trikline Krystalle. Leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Bei 100° wird die Verbindung wasserfrei; gegen 190° spaltet sie sich glatt in Caffeïn und Methyljodid (424).

$C_8H_{10}N_4O_2\cdot CH_3J\cdot J_2$ (411).

Caffeïnmethylchlorid, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot CH_3Cl+H_2O$ (424). Aus dem Jodid durch Chlorsilber, sowie aus der freien Base und Salzsäure erhalten. Rechteckige Tafeln. Spaltet sich gegen 200° in Caffeïn und Methylchlorid.

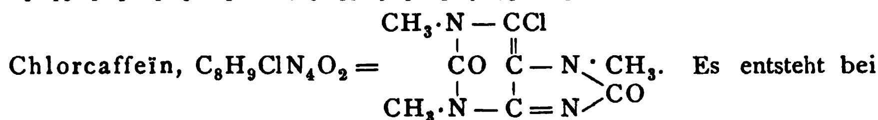
$(C_8H_{10}N_4O_2\cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser.

Caffeïnmethylhydroxyd, $C_8H_{10}N_4O_2\cdot CH_3\cdot OH+H_2O$ (425, 424). Durch Erwärmen des in 50proc. Alkohol gelösten Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt. Es krystallisirt aus seiner Chloroformlösung nach dem Ueberschichten mit Aether in wohlausgebildeten Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aether und Petroleumäther. Es schmilzt bei 90—91°, entwässert bei 137—138°. Bei 200—220° oder bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrom entstehen Methylamin und Caffeïn.

Durch kalte, starke Salzsäure oder mässig verdünnte Schwefelsäure wird die Base grossentheils in Methylamin, Ameisensäure und Dimethyldialursäure gespalten, welche letztere an der Luft in Amalinsäure übergeht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden Kohlensäure, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin gebildet. Chromsäuremischung oxydirt in Siedhitze zu Kohlensäure, Methylamin, Ameisensäure und Cholestrophan. Concentrirte Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte dieselben Produkte. Durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium entstehen Dimethylalloxan, Methylamin, Allocaffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Kohlensäure. Trocknes Brom bildet zunächst ein leicht zersetzliches Additionsprodukt, welches beim Erwärmen mit Wasser Allocaffeïn liefert. Durch Kochen mit Barytwasser wird die Base in Kohlensäure, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin gespalten.

Caffeïnäthyljodid.

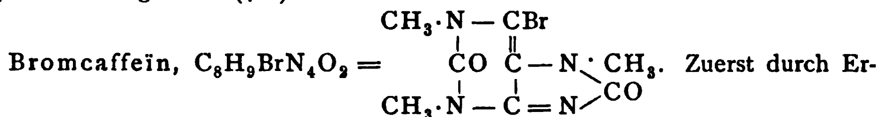

$C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5J \cdot J_2$. — $(C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ (411).


Chlorcaffeïn, $C_8H_9ClN_4O_2$ = [Strukturformel]. Es entsteht bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Caffeïn (423), beim Eintragen von chlorsaurem Kalium in eine auf 50° erwärmte Lösung von Caffeïn in Salzsäure, oder beim Ueberleiten von Chlor über trocknes Caffeïn, sowie beim Erhitzen des letzteren mit Phosphorpentachlorid (146). Am besten durch Chloriren des Caffeïns in Chloroformlösung zu gewinnen (186).

Darstellung. 1 Thl. entwässertes Caffeïn wird am Rückflusskühler in 8 Thln. reinem, trocknem Chloroform gelöst und durch die siedende Lösung ein kräftiger Strom trocknen Chlors geleitet, bis das zunächst abgeschiedene salzsaure Caffeïn wieder gelöst ist und keine Salzsäure mehr entweicht. Das Chlorcaffeïn bleibt beim Abdestilliren des Chloroforms als weisse Krystallmasse zurück, die durch Auskochen mit wenig Wasser gereinigt wird.

Das Chlorcaffeïn ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leichter in siedendem Wasser und namentlich in heissem Alkohol, aus welchem es in Nadeln krystallisirt. Es löst sich leicht in starken Säuren, wird aber schon durch Wasser wieder abgeschieden. Schmp. 188°. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird Caffeïn regenerirt.

Caffeïndibromid, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot Br_2$ (409, 410). Entsteht beim Zusammenbringen von Brom mit Caffeïn als ein orangerother, krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen Bromcaffeïn liefert (409, 146), und aus welchem Natronlauge Caffeïn regenerirt (410).

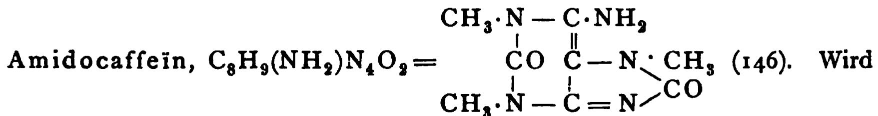

Bromcaffeïn, $C_8H_9BrN_4O_2$ = [Strukturformel]. Zuerst durch Erhitzen von Caffeïn mit Brom und Wasser erhalten (409, 410). Es entsteht durch eine complicirte Reaction auch beim Erhitzen von Bromguanidinblei oder -silber mit Methyljodid (186).

Darstellung (146). 1 Thl. ganz trocknes Caffeïn wird allmählich in 5 Thle. kaltes Brom eingetragen, wobei zunächst das Dibromid entsteht. Nach 12 Stunden destillirt man das Brom ab, erhitzt den Rückstand auf 150°, bis sich fast kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, und behandelt die rothe, feste Masse mit sehr überschüssiger schwefliger Säure.

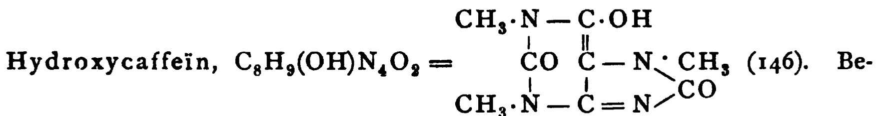
Mikroskopische Nadeln, selbst in siedendem Wasser oder Alkohol sehr schwer

löslich, leicht in Chloroform und Aether, sowie in starker Salzsäure oder Eisessig, aus denen es durch Wasser wieder gefällt wird. Schmp. 206°. Durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser wird Caffeïn regenerirt (410), durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Ammoniak Aethoxycaffeïn resp. Amidocaffeïn gebildet (146).

Nitrocaffeïn, $C_8H_9(NO_2)N_4O_2$. Neben einer harzigen Substanz beim Verdampfen von Caffeïn mit überschüssiger, concentrirter Salpetersäure erhalten. Aus heissem Wasser in gelben Blättchen krystallisirbar (409).



durch Erhitzen von Chlor- oder Bromcaffeïn mit alkoholischem Ammoniak auf 130° gewonnen. Es scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in starker Essigsäure. Löslich auch in starker Salzsäure, durch Wasser wieder fällbar. Schmilzt erst über 360° und sublimirt in höherer Temperatur fast ohne Zersetzung.

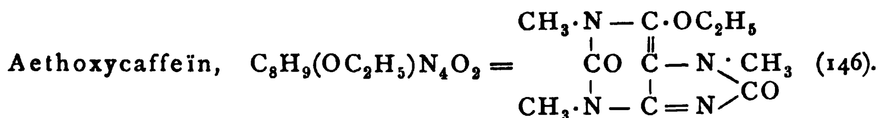


findet sich nicht unter den Produkten der Zersetzung von Bromcaffeïn durch wässrige Kalilauge, lässt sich aber aus dem mittelst alkoholischer Kalilauge gewonnenen Aethoxycaffeïn durch Erhitzen mit Salzsäure darstellen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser, woraus es in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei ungefähr 345° und sublimirt dabei.

Es besitzt den Charakter einer Säure, löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und bildet Metallverbindungen. Mit Phosphorpentachlorid und -oxychlorid gekocht giebt es Chlorcaffeïn. Beim Einleiten von Chlor in seine stark gekühlte salzsaure Lösung entstehen Apocaffeïn und Hypocaffeïn.

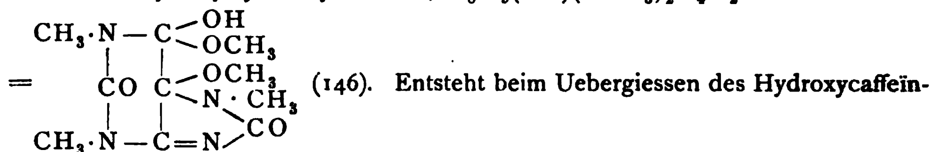
$C_8H_9N_4O_3Na + 3H_2O$. Durch Alkohol in Nadeln fällbar. — $(C_8H_9N_4O_3)_2Ba + 3H_2O$. — Die Silberverbindung ist unlöslich. Sie scheidet sich in sehr feinen, verfilzten Nadeln aus, wenn eine ammoniakalische Lösung von Hydroxycaffeïn mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt wird. Mit Aethyljodid erhitzt liefert sie Aethoxycaffeïn.

Ein Dibromid, $C_8H_{10}N_4O_3 \cdot Br_2$, entsteht als rothe Masse beim Eintragen von Hydroxycaffeïn in stark gekühltes, ganz trocknes Brom.



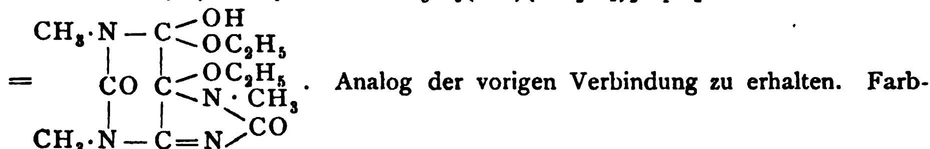
Wird durch Kochen von Chlor- oder Bromcaffeïn mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Es scheidet sich bei starkem Abkühlen in Nadeln aus, die aus heissem Alkohol oder Wasser umkrystallisirt werden. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether und in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol. Aus siedendem Wasser scheidet es sich zunächst ölig aus. Löslich in verdünnter Salzsäure, durch Alkalien wieder fällbar. Es schmilzt bei 140° und ist fast unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Aethylchlorid abgespalten und Hydroxycaffeïn gebildet.

Dimethyloxyhydroxycaffeïn, $C_8H_9(OH)(OCH_3)_2N_4O_2$



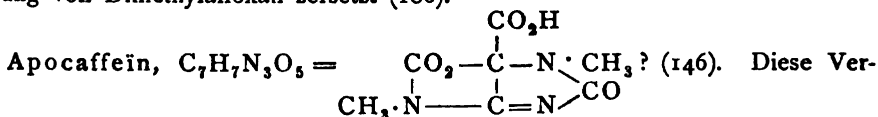
(146). Entsteht beim Uebergiessen des Hydroxycaffeïndibromids mit Methylalkohol oder beim Bromiren von in absolutem Methylalkohol suspendirtem Hydroxycaffeïn in starker Kälte. Bei 178—179° schmelzende Krystalle, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser oder Alkohol. Beim Erhitzen mit Salzsäure, selbst in verdünnter Lösung, wird die Verbindung gespalten, wobei je nach den Bedingungen Apocaffeïn, Hypocaffeïn oder Caffursäure (aber kein Dimethylalloxan) entsteht.

Diäthoxyhydroxycaffeïn, $C_8H_9(OH)(OC_2H_5)_2N_4O_2$



Analog der vorigen Verbindung zu erhalten. Farblose, trikline Prismen, schwer löslich in kaltem Alkohol, Wasser oder Aether, leicht in heissem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien. Durch Essigsäure wieder fällbar. Schmilzt unter Zersetzung bei 195—205°. Salzsäure wirkt wie auf die vorige Verbindung (146). Jodwasserstoff erzeugt grossentheils Hydroxycaffeïn, indem die beiden Aethoxylgruppen unter Freiwerden von Jod abgespalten werden. Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid wird ein Aethoxyl durch Chlor ersetzt; die entstehende krystallisirbare Verbindung wird durch Wasser sofort unter Bildung von Dimethylalloxan zersetzt (186).

Apocaffeïn, $C_7H_7N_3O_5$ =



? (146). Diese Verbindung entsteht unter Abspaltung von Methylamin beim Behandeln des Diäthoxyhydroxycaffeïns mit heisser Salzsäure: $C_8H_9(OH)(OC_2H_5)_2N_4O_2 = 2H_2O = C_7H_7N_3O_5 + CH_3 \cdot NH_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$, ebenso neben Dimethylalloxan und Hypocaffeïn bei der Zersetzung des Hydrocaffeïns durch Chlor in kalter, salzsaurer Lösung: $C_8H_9(OH)N_4O_2 + O + H_2O = C_7H_7N_3O_5 + CH_3 \cdot NH_2$ (146), auch neben Dimethylalloxan direkt beim Behandeln von Caffeïn mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bei 50° (166).

Darstellung. Je 5 Grm. Diäthoxyhydroxycaffeïn werden mit 20 Grm. 20proc. Salzsäure unter Umrühren in einer Platinschale auf dem Wasserbade rasch auf ⅓ des Volumens eingedampft. Den syrupartigen Rückstand versetzt man mit wenig kaltem Wasser, worauf sich das Apocaffeïn als weisse, zunächst harzige, später krystallinisch erstarrende Masse ausscheidet.

Beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser scheidet es sich allmählich in monoklinen Krystallen ab. Schmp. 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Apocaffeïn glatt in Kohlensäure und Caffursäure: $C_7H_7N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_6H_9N_3O_4$ (146, 166). Ueberschüssiges Barytwasser fällt schon in der Kälte kohlensaures Barium (146).

Allocaffeïn, $C_8H_9N_3O_5$ (146) = Methylapocaffeïn, $C_7H_6(CH_3)N_3O_5$ (424). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diäthoxyhydroxycaffeïns, namentlich wenn man die Behandlung des Hydroxycaffeïns mit Brom nicht in

absolutem, sondern in 92proc. Alkohol vornimmt. Beim Auskochen des rohen Diäthoxyhydroxycaffeïns mit Alkohol bleibt es als sandiges Pulver zurück (146).

Allocaffeïn bildet sich ferner bei der Einwirkung von Brom auf Caffeïnmethylhydroxyd durch Zersetzung eines zunächst entstehenden Bromadditionsprodukts; auch tritt es unter den Spaltungsprodukten auf, welche bei Behandlung des Caffeïnmethylhydroxyds mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten werden (424).

Darstellung. Caffeïnmethylhydroxyd wird in der 10fachen Menge Chloroform gelöst, mit einem geringen Ueberschuss von Brom versetzt, und das ausgeschiedene rothbraune, krystallinische Additionsprodukt mit Wasser erwärmt (424).

Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, etwas leichter in Chloroform. Aus heissem Wasser scheidet es sich in rhombischen Krystallen ab. Schmp. 198° (146), 196° (424). Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es in Kohlensäure und Methylcaffursäure gespalten (424).

Hypocaffeïn, $C_6H_7N_3O_3 = \begin{array}{l} CO_2-CH-N\cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\;\; \rangle CO \\ CH_3\cdot N - C = N \end{array}$? (146), bildet sich in wechselnder Menge neben Apocaffeïn beim Erhitzen des Diäthoxyhydroxycaffeïns mit Salzsäure: $C_8H_9(OH)(OC_2H_5)_2N_4O_2 + 2H_2O = C_6H_7N_3O_3 + 2C_2H_6O + CH_3\cdot NH_2 + CO_2$, sowie bei der Zersetzung des Hydrocaffeïns mit Chlor in salzsaurer Lösung. Aus seinem Gemenge mit dem Apocaffeïn gewinnt man es, indem man letzteres durch Kochen mit Wasser in die leicht lösliche Caffursäure überführt.

Bei 182° schmelzende Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. schwer in kaltem Wasser. Grossentheils unzersetzt destillirbar. Das Hypocaffeïn wird selbst in Siedhitze von rauchender Salpetersäure, Chlor- und Bromwasser, Chromsäuremischung oder Uebermangansäure nicht angegriffen. Ebensowenig wird es durch Jodwasserstoff, Salzsäure und Phosphorpentachlorid verändert. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° wird es in Kohlensäure und Caffolin gespalten: $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = CO_2 + C_5H_9N_3O_2$. Alkalien oder Barytwasser bewirken dieselbe Spaltung in niederer Temperatur.

Das Hypocaffeïn zeigt den Charakter einer Säure und bildet ziemlich beständige Salze:

$(C_6H_6N_3O_3)_2Ba + C_6H_7N_3O_3$. Durch Kochen mit kohlensaurem Barium oder vorsichtiges Neutralisiren mit Barytwasser zu erhalten. Beim Erhitzen der in der Kälte bis fast zur Trübung mit Alkohol versetzten concentrirten Lösung scheidet es sich in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln ab. — $2C_6H_6N_3O_3Ag + C_6H_7N_3O_3$ (?) Schwer löslich in kaltem Wasser.

Caffolin, $C_5H_9N_3O_2 = \begin{array}{l} HO\cdot CH-N\cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\;\; \rangle CO \\ CH_3\cdot NH\cdot C = N \end{array}$ (146). Entsteht aus dem Hypocaffeïn beim Erwärmen mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150°.

Darstellung. Man erhitzt auf dem Wasserbade eine concentrirte Lösung von 1 Thl. Hypocaffeïn mit 5 Thln. Bleiessig (aus 2 Thln. essigsaurem Blei, 1 Thl. Bleihydroxyd und 3 Thln. Wasser bereitet). Nach 2—3 Stunden filtrirt man vom kohlensauren Blei ab, dampft das Filtrat zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol.

Lange, farblose Prismen. Schmp. 194—196°. Aeusserst leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer selbst in siedendem absoluten Alkohol. Durch Kochen mit Barytlösung wird das Caffolin langsam zu Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure (und Mesoxalsäure?), durch Erhitzen mit concentrirter

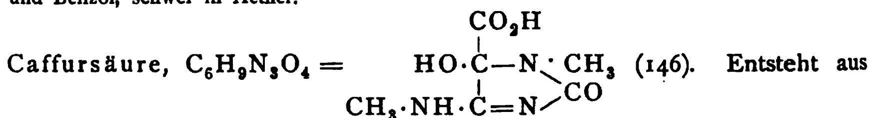
Salzsäure auf 100° in ähnlicher Weise zersetzt, durch salpetrige Säure schon in der Kälte vollständig zerstört. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium entsteht Monomethylharnstoff. Ferridcyankalium in alkalischer Lösung erzeugt Monomethylharnstoff und Methyloxaminsäure: $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$, Kaliumpermanganat liefert Dimethyloxamid, Chromsäuremischung wesentlich Cholestrophan: $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Caffolin unter Entwicklung von Kohlensäure in eine Verbindung $C_8H_{13}N_3O_3$ (Acetylacecaffin) übergeführt, welche durch Erwärmen mit Salzsäure in Essigsäure und das basische »Acecaffin«, $C_6H_{11}N_3O_2$, gespalten wird.

Acecaffin, $C_6H_{11}N_3O_2$ (146). Aus seinem Acetylderivat durch Abdampfen mit Salzsäure und Zerlegung seines dabei zurückbleibenden salzsauren Salzes mit Silberoxyd gewonnen. Es krystallisirt aus heissem Benzol in rhombischen Krystallen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 110—112° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt destillirbar. Durch Erwärmen mit Barytwasser oder Alkalien wird das Acecaffin leicht gespalten, anscheinend unter Bildung von Ammoniak, Methylamin und Dimethylharnstoff.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Acetylacecaffin, $C_6H_{10}(C_2H_3O)N_3O_2$. Entsteht aus Caffolin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus der mit Aether bis zur Trübung versetzten Chloroformlösung in monoklinen Tafeln. Schmp. 106—107°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Aether.



dem Apocaffeïn durch Kohlensäureabspaltung beim Kochen mit Wasser.

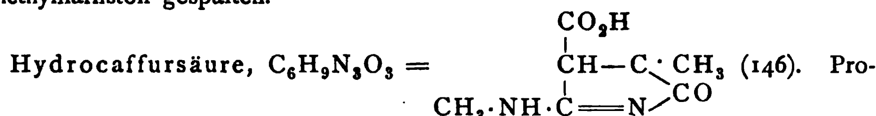
Darstellung. 20 Grm. Diäthoxyhydroxycaffeïn werden mit ebensoviel rauchender Salzsäure rasch zur Syrupsdicke verdampft. Den Rückstand versetzt man mit dem gleichen Volumen lauwarmem Wasser und kühlt ab. Das krystallinisch erstarrte Gemenge von Apocaffeïn und Hypocaffeïn löst man in der 5fachen Menge Wasser und kocht die Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Die dabei entstehende Caffursäure lässt sich von dem unverändert bleibenden Hypocaffeïn durch Benutzung ihrer Leichtlöslichkeit trennen.

Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, wasserhellen Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Chloroform und Aether. Sie schmilzt zwischen 210 und 220° unter Zersetzung und lebhaftem Aufschäumen. Jodwasserstoff führt sie in Hydrocaffursäure über. Von Alkalien oder Barytwasser wird sie erst in der Wärme unter Entwicklung von Methylamin zersetzt. Beim Kochen mit basisch essigsaurem Blei zerfällt sie glatt in Mesoxalsäure, Methylamin und Monomethylharnstoff: $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3 \cdot NH_2 + C_2H_6N_2O$. Durch Salzsäure, Chlor- oder Bromwasser wird die Caffursäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure oder Chromsäure aber schnell oxydirt.

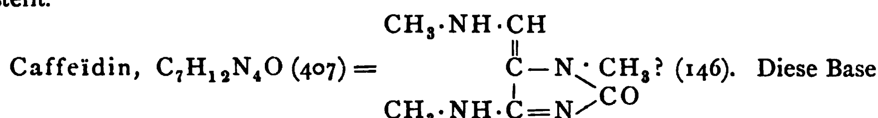
Das Bariumsalz ist leicht löslich. Es wird schon durch Kohlensäure zersetzt. — $C_6H_8N_3O_4Ag$. Schwer lösliche, farblose, lichtbeständige Tafeln, die sich aus der mit Ammoniak fast neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber abscheiden.

Methylcaffursäure, $C_6H_8(CH_3)N_3O_4$ (424). Entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus dem Allocaffeïn (Methylapocaffeïn) beim Kochen mit Wasser.

Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmp. 167°. Durch Kochen mit Bleiessig wird die Säure in Mesoxalsäure, Methylamin und Dimethylharnstoff gespalten.



Hydrocaffursäure, $C_6H_9N_3O_3$ = (146). Produkt der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Caffursäure. Farblose Prismen, leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, zwischen 240 und 248° schmelzend. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Chlorwasser oxydirt sie zu Caffursäure. Durch Alkalien oder Barytwasser wird die Hydrocaffursäure in der Kälte nicht verändert. Durch Erhitzen mit Barytwasser wird sie in Methylamin, Kohlensäure und Methylhydantoïn gespalten: $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = CH_3 \cdot NH_2 + CO_2 + C_4H_6N_2O_2$, wobei als Zwischenprodukt zunächst eine leicht Kohlensäure abspaltende Methylhydantoïncarbonsäure entsteht.



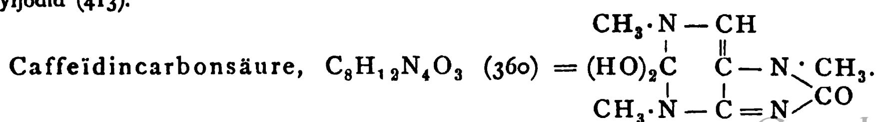
Caffeïdin, $C_7H_{12}N_4O$ (407) = ? (146). Diese Base entsteht neben Kohlensäure beim Kochen von Caffeïn mit Barytlösung (407) oder alkoholischer Kalilauge (409): $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. Bei dieser Einwirkung von Bariumhydroxyd oder Alkalien auf Caffeïn entsteht zunächst durch blosse Addition von Wasser eine Caffeïdincarbonsäure, welche sich dann beim Erhitzen in Caffeïdin und Kohlensäure spaltet (360).

Darstellung. 1 Thl. Caffeïn wird mit einer heiss gesättigten Lösung von 10 Thln. krystallisirtem Bariumhydroxyd gekocht, der Ueberschuss des letzteren durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und das schwach saure Filtrat zum Syrup verdampft, aus welchem das schwefelsaure Caffeïdin allmählich herauskrystallisirt. Man reinigt dieses Salz durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist (413). Aus seiner wässrigen Lösung scheidet festes Aetzkali das freie Caffeïdin in ölartigen Tropfen ab.

Nicht krystallisirbare, ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Chloroform, wenig in Aether. Nicht destillirbar. Durch mehrtägiges Kochen mit Barytlösung wird das Caffeïdin zersetzt. Dabei entstehen ausser Kohlensäure Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin, welche daher auch bei der Darstellung der Base als Nebenprodukte auftreten (409, 408, 413). Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Dimethyloxamid und Kohlensäure: $C_7H_{12}N_4O + 2H_2O + 3O = C_4H_8N_2O_2 + 2CO_2 + CH_3 \cdot NH_2 + NH_3$ (360). Silberoxyd wirkt schon in der Kälte oxydirend (409, 413).

$C_7H_{12}N_4O \cdot HCl$. Leicht lösliche Nadeln (413). — $(C_7H_{12}N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt mit $2H_2O$ und mit $4H_2O$ in grossen, orangegelben Nadeln (413). — $C_7H_{12}N_4O \cdot SO_4H_2$. Dicke Nadeln. Leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (407). Kann auch mit $1H_2O$ krystallisiren (413). — Phosphorwolframsaures Caffeïdin. Granatrothe Würfel (409).

Aethylcaffeïdin. Das Jodid, $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O \cdot HJ$, entsteht schon in der Kälte aus Caffeïdin und Aethyljodid. Das daraus abgeschiedene Aethylcaffeïdin verbindet sich wieder mit Aethyljodid (413).



Caffeïdincarbonsäure, $C_8H_{12}N_4O_3$ (360) =

Erstes Produkt der Einwirkung von Alkalien auf Caffeïn in der Kälte: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_8H_{12}N_4O_3$.

Darstellung. Caffeïn wird mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis es sich gelöst hat. Die nur noch schwach alkalische Lösung neutralisirt man mit Essigsäure und setzt nicht überschüssiges essigsaures Kupfer hinzu, worauf sich bald das Kupfersalz abscheidet. Die daraus durch Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung der freien Säure kann im Vacuum verdunstet und die Säure durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol gereinigt werden.

Wenig krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser, stark sauer reagirend, nicht unzersetzt schmelzbar. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Kohlensäure und Caffeïdin.

Das Kaliumsalz krystallisirt nicht. — $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Ca$. Sehr leicht lösliche, krystallinische Krusten. — $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Ba$. Leicht lösliche, gummiartige Masse. — $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Zn$. Fast unlöslicher Niederschlag. — $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Cd + xH_2O$ und $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Mn$ sind gut krystallisirbar. — Das Bleisalz ist löslich. — Silbersalz. Sehr unbeständig. — $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Hg + 2HgCl_2$. Voluminöser Niederschlag.

Constitution des Caffeïns. Nachdem schon von MEDICUS (101) für das Caffeïn die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C - CO \\ \quad | \qquad\ | \qquad\quad \diagup CH_3 \\ \quad CO \quad C - N \\ \quad | \qquad\ | \qquad\quad \diagdown CH \\ CH_3\cdot N - C - N = \end{array}$$

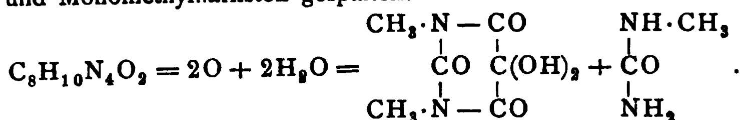
aufgestellt worden war, welche durch die Annahme eines darin fertig vorhandenen Alloxanrestes die Beziehung des Caffeïns und seiner Derivate zu den Körpern der Harnsäuregruppe ausdrückte, gelangte E. FISCHER (146) 1881 durch das eingehende Studium der Abbauprodukte des Caffeïns zu der ähnlichen Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N - CH \\ \quad | \qquad\ \| \qquad\quad \diagup CH_3 \\ \quad CO \quad C - N \\ \quad | \qquad\ | \qquad\quad \diagdown CO \\ CH_3\cdot N - C = N \diagup \end{array}$$

, welche mit allen Umsetzungen des Caffeïns im Einklang steht.

Die zu dieser Formel führenden Schlüsse waren wesentlich die folgenden:

Durch Behandlung mit Chlor und Wasser wird das Caffeïn in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff gespalten:



Es müssen also von den zehn Wasserstoffatomen des Caffeïns neun in Form von Methylgruppen vorhanden sein.

Das zehnte nimmt eine besondere Stellung ein. Es lässt sich in dieser leicht durch Chlor, Brom, die Amido- und die Hydroxylgruppe ersetzen.

Das Hydroxycaffeïn addirt sehr leicht zwei Atome Brom und tauscht diese dann bei der Behandlung mit Alkohol gegen zwei Aethoxylgruppen aus. Demnach ist eine doppelte Kohlenstoffbindung anzunehmen.

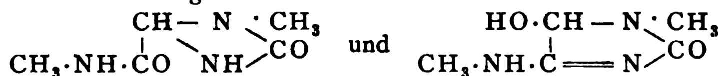
Die Caffursäure, welche aus dem Caffeïn durch Zufuhr von Sauerstoff und successive Abspaltung von Methylamin und Kohlensäure entsteht, muss die Reste von Mesoxalsäure, von Methylamin und Methylharnstoff enthalten, da sie sich durch Kochen mit Bleiessig in diese drei Körper spalten lässt.

Ihr Reductionsprodukt, die um ein Sauerstoffatom ärmere Hydrocaffursäure, enthält statt des Restes der Mesoxalsäure denjenigen der Tartronsäure. Sie zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Methylamin und Methyl-

hydantoïn: $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = CO_2 + CH_3\cdot NH_2 +$ $\begin{matrix} CH_2 - N \diagup CH_3 \\ | \quad\quad \diagdown CO \\ CO - NH \diagup \end{matrix}$, muss also den Monomethylharnstoffrest in der Form der Atomgruppe $\begin{matrix} C - N \diagup CH_3 \\ | \quad\quad \diagdown CO \\ C - N \diagup \end{matrix}$ enthalten.

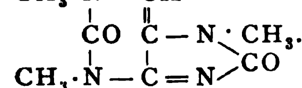
Das Caffolin, welches aus dem Caffeïn durch Abspaltung von Methylamin und zwei Molekülen Kohlensäure entsteht, giebt beim Kochen mit Barytlösung neben Kohlensäure und Ammoniak Oxalsäure und Methylamin, bei der Oxydation mit Ferridcyankalium Monomethylharnstoff und Methyloxaminsäure, mit übermangansaurem Kalium Dimethyloxamid, mit Chromsäuremischung Cholestrophan. Es muss darnach die Reste von Glyoxylsäure, Methylamin und Methylharnstoff enthalten, und zwar müssen die beiden Methylaminreste, ebenso wie in dem Dimethyloxamid und dem Cholestrophan, auf die beiden Kohlenstoffatome des Glyoxylsäurerestes vertheilt sein, d. h. das Caffeïn muss hiernach die Atomgruppe $\begin{matrix} C - N \cdot CH_3 \\ | \quad\quad \diagdown C \\ CH_3N \cdot C \quad N \diagup \end{matrix}$ enthalten.

Von den beiden möglichen Formeln



entspricht nur die zweite der nahen Beziehung des Caffolins zur Hydrocaffursäure, in welcher die Gruppe $\begin{matrix} C - N \cdot CH_3 \\ | \quad\quad \diagdown CO \\ C - N \diagup \end{matrix}$ angenommen werden musste.

Hält man mit dieser Constitution des Caffolins die übrigen hier zusammengestellten Thatsachen zusammen, so ergiebt sich für das Caffeïn die Formel

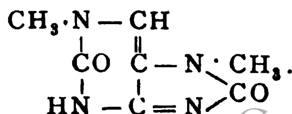


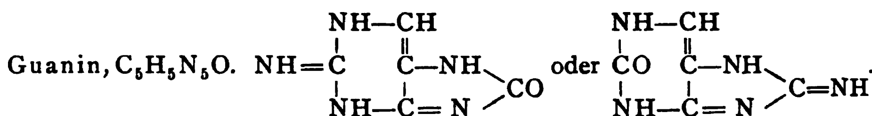
Da das Caffeïn als das Monomethylderivat des Theobromins (221), dieses aber als ein Dimethylderivat des Xanthins (294) erkannt worden ist, so folgt aus der obigen Constitution des Caffeïns für das Xanthin die Formel

$$\begin{matrix} (\alpha)HN - CH \\ | \quad\quad \| \\ CO \quad C - NH \diagdown (\gamma) \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad CO \\ (\beta)HN - C = N \diagup \end{matrix}.$$

In dem Theobromin muss von den beiden darin vorhandenen Methylgruppen eine sich in der Stellung γ befinden, da bei der Spaltung durch Chlor neben Monomethylalloxan Monomethylharnstoff entsteht. Für die zweite Methylgruppe ergiebt sich die Stellung α. Die Bildung des Hypoäthyltheobromins aus dem Hydroxyäthyltheobromin zeigt nämlich, dass hier dieselbe Methylgruppe als Methylamin abgespalten wird, wie bei der Entstehung des Hypocaffeïns (= Hypomethyltheobromins) aus Hydroxycaffeïn. Diese ist aber die in α befindliche, wie aus der Spaltung des Hypocaffeïns in Kohlensäure und Caffolin hervorgeht.

Die Formel des Theobromins ist somit:





Von UNGER 1844 im Guano aufgefunden und anfänglich für Xanthin gehalten (426), später Guanin genannt (427). Es wurde ausserdem gefunden in den Excrementen der Kreuzspinne (429), in der Pankreasdrüse (neben Xanthin und Sarkin) (306, 303), in den Schuppen des Weissfisches (?) (430), als Concretion im Kniegelenkknorpel von Schweinen (431), in einem Schweineharn (432), in der Hefe (neben Xanthin, Sarkin und Carnin) (312), im Lachssperma (neben Sarkin) (342), scheint auch im Thee vorzukommen (303). Es entsteht neben Xanthin, Sarkin und Carnin beim Kochen von Hefe mit Wasser (312, 323) (durch Spaltung des Nucleïns) (316). Im Fleischextrakt ist es nur in Spuren vorhanden (336).

Darstellung. Peru-Guano wird unter allmählichem Zusatz von Kalkmilch wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis die durchgeseihte Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Den Rückstand, welcher Harnsäure und Guanin enthält, kocht man mehrmals mit Sodalösung aus, so lange die erhaltenen Lösungen noch durch Salzsäure gefällt werden. Diese versetzt man mit essigsaurem Natrium und bis zur stark sauren Reaction mit Salzsäure. Der entstehende Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, worauf beim Erkalten salzsaures Guanin krystallisirt. Um dieses von einem Rest Harnsäure zu befreien, erhitzt man es mit verdünntem Ammoniak, löst das zurückbleibende Guanin in siedender, starker Salpetersäure und zerlegt das beim Erkalten herauskrystallisirende salpetersaure Guanin wieder durch Ammoniak (221), vergl. (433).

Amorphes, farbloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem concentrirtem Ammoniak, woraus es sich beim Verdunsten bei 30—35° in kleinen, rhombischen Tafeln oder Nadeln ausscheidet (434). Leichter löslich in Alkalien. In concentrirten Säuren löst es sich zu Salzen, die durch Wasser zersetzt werden. Durch Erhitzen mit Wasser auf 250° wird es nicht verändert. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erwärmt wird es zu Kohlensäure, Guanidin und Parabansäure oxydirt: $C_5H_5N_5O + 3O + H_2O = CO_2 + CN_3H_5 + C_3H_2N_2O_3$. Nebenher entsteht etwas Xanthin (291). Uebermangansaures Kalium oxydirt zu Kohlensäure, Ammoniak, Harnstoff und Oxyguanin (435). Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt (290, 221). Es steht somit zum Xanthin in der einfachen Beziehung, dass eins der beiden Sauerstoffatome des Xanthins im Guanin durch NH ersetzt ist. Eine Methylirung des Guanins durch Erhitzen seiner Silber- oder Bleiverbindung mit Methyljodid gelang nicht (186).

Im thierischen Organismus wird das Guanin theils in Harnstoff übergeführt, theils unverändert wieder ausgeschieden (435).

Reactionen. Beim Verdampfen von Guanin mit concentrirter Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand [»salpetersaures Nitroguanin« (433), Xanthin mit Nitroxanthin (290)], der sich in Alkalien mit rothbrauner, beim Erwärmen purpurrother Farbe löst.

Die Lösung von salzsaurem Guanin giebt mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung einen voluminösen, orangegelben, aus seideglänzenden, mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, mit chromsaurem Kalium eine Fällung von orangerothen, mit Ferridcyankalium eine solche von gelbbraunen, mikroskopischen Prismen. [Unterschiede von Xanthin und Sarkin (436).]

Trennung des Guanins vom Sarkin (438).

Verbindungen mit Basen, Säuren und Salzen.

$C_5H_3N_5ONa_2 + 7H_2O$. Aus der Lösung von Guanin in Natronlauge durch Alkohol in undeutlichen Blättern fällbar. Wird durch Wasser und durch Kohlensäure zersetzt (428). — $C_5H_3N_5OBa + xH_2O$ krystallisirt aus einer siedend gesättigten Lösung von Guanin in Barytwasser. Farblose Nadeln (221).

$C_5H_5N_5O \cdot HCl + H_2O$ wird in feinen Nadeln erhalten, wenn man Guanin in heisser

Salzsäure löst und nach Zusatz von Wasser erkalten lässt. Es giebt bei 100° das Wasser und bei 200° auch die Salzsäure ab (426, 428). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (306). — $C_5H_5N_5O \cdot 2HCl$ entsteht, wenn man trocknes Salzsäuregas von Guanin absorbiren lässt. Es verliert im Vacuum, sowie beim Erwärmen auf 100° die Hälfte der Salzsäure (426, 428). — $2(C_5H_5N_5O \cdot HCl)ZnCl_2 + 3H_2O$. Durch Eintragen von salzsaurem Guanin in warme, concentrirte Chlorzinklösung erhalten. Grosse Krystalle (433). — $4(C_5H_5N_5O \cdot HCl)5CdCl_2 + 9H_2O$ (?) (433). — $2(C_5H_5N_5O \cdot HCl)HgCl_2 + H_2O$. Durch Fällen von salzsaurem Guanin mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung erhalten (433). — $C_5H_5N_5O \cdot HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer lösliche, pomeranzengelbe Nadeln (428).

$3C_5H_5N_5O \cdot HBr + 7H_2O$. Bei 100° verwitternde, bei etwa 180° schmelzende Nadeln (437). — $3C_5H_5N_5O \cdot HJ + 7H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in reinem Wasser, leicht in verdünnter Jodwasserstoffsäure (437). — $2C_5H_5N_5O \cdot NO_3H + 3H_2O$ krystallisirt in langen, haarfeinen Nadeln aus der Lösung des Guanins in schwacher Salpetersäure. — $C_5H_5N_5O \cdot (NO_3H)_2 + 2H_2O$ krystallisirt aus stärkerer Salpetersäure (spec. Gew. 1·25) in kurzen Prismen. — $3(C_5H_5N_5O)4NO_3H + 4H_2O$ (?). — $3(C_5H_5N_5O)5NO_3H + 5\frac{1}{2}H_2O$ (?) (426, 428). — $(C_5H_5N_5O)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln, die durch Wasser, aber nicht durch Alkohol zersetzt werden (426).

Oxalsaures Guanin, $3C_5H_5N_5O \cdot 2C_2H_2O_4$ (426). — Weinsaures Guanin, $3C_5H_5N_5O \cdot 2C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (426).

$C_5H_5N_5O \cdot HgCl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ entsteht als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser. Löslich in Säuren. Die Verbindung kann für die Reindarstellung des Guanins benutzt werden (433).

$C_5H_5N_5O \cdot NO_3Ag$ wird aus einer Lösung von salpetersaurem Guanin durch salpetersaures Silber als flockiger Niederschlag gefällt, der sich erst beim Kochen mit starker Salpetersäure löst und sich beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder ausscheidet (221).

Bromguanin, $C_5H_4N_5OBr$ (186). Analog dem Bromcaffeïn durch Eintragen von Guanin in kaltes, trocknes Brom dargestellt. Weisses, krystallinisches Pulver, nicht unzersetzt schmelzbar, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkalien und überschüssigem Ammoniak. Es bildet mit Mineralsäuren gut krystallisirende, aber schon durch Wasser zersetzbare Salze. Durch salpetrige Säure wird es in Bromxanthin übergeführt.

$C_5H_4N_5OBr \cdot HCl$. Prismen. — Die Silber- und die Bleiverbindung des Bromguanins bilden krystallinische Niederschläge.

Oxyguanin, ($C_{10}H_{14}N_8O_9$?) (435). Als Oxyguanin ist eine bei der Behandlung von alkalischer Guaninlösung mit übermangansaurem Kalium neben Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff erhaltene Verbindung bezeichnet worden, welche durch Salzsäure als amorpher, gallertartiger Niederschlag ausgeschieden wird. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich nicht nur in Alkalien, sondern auch in Ammoniak und Barytwasser. Bildet keine Verbindungen mit Säuren. Die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silber und essigsaures Blei gefällt.

Sarkin (Hypoxanthin), $C_5H_4N_4O$. Von SCHERER 1850 in der Milz des Rindes und des Menschen, sowie im Herzmuskel aufgefunden und Hypoxanthin genannt (324). Die später von SCHERER in der Ochsenleber gefundene, anfangs als »Xanthoglobulin« (325) unterschiedene Verbindung und das 1857 von STRECKER aus der Fleischflüssigkeit isolirte »Sarkin« (326, 327) wurden als identisch mit dem Hypoxanthin erkannt (337, 306).

Das Sarkin ist im thierischen Organismus sehr verbreitet; es kommt fast immer zusammen mit dem Xanthin vor. [S. unter Xanthin, vergl. auch (328—330).] Es ist ein normaler Bestandtheil des menschlichen Knochenmarks (311). Im

Harn ist es nicht gefunden. In der Fleischflüssigkeit ist es viel reichlicher vorhanden, als das Xanthin. Ueber den Gehalt verschiedener thierischer Organe an Sarkin s. (341). Neben Guanin ist das Sarkin im Lachssperma (342), neben Xanthin in keimenden Pflanzen (313, 314) und im chinesischen Thee (303) gefunden. Es bildet sich neben Xanthin u. s. w. aus dem Nucleïn [daher aus Hefe (312, 323)] beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (338—341, 316). Es entsteht bei der Fäulniss von [nucleïnhaltigem? (340)] Fibrin, sowie beim Digeriren desselben mit verdünnter Salzsäure (332—334) oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser (333).

Sarkin entsteht ferner bei der Oxydation des Carnins durch Salpetersäure, Brom- oder Chlorwasser (335). Aus dem Adenin wird es durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, wie das Xanthin aus dem Guanin (336).

Darstellung aus Fleisch oder Fleischextrakt. Man löst 100 Thle. Fleischextrakt in 2500 Thln. Wasser, fällt mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampft es auf etwa 700 Thle. ein. Die Flüssigkeit wird dann mit Ammoniak und salpetersaurem Silber versetzt, der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und in möglichst wenig siedender Salpetersäure (spec. Gew. 1·1) gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Sarkinsilbernitrat (während Xanthinsilbernitrat gelöst bleibt, so dass aus dem Filtrat durch Ammoniak Xanthinsilber gefällt werden kann). Das Sarkinsilbernitrat digerirt man mit ammoniakalischer Silberlösung, um es von der Salpetersäure zu befreien, vertheilt das Sarkinsilber in siedendem Wasser, zerlegt es durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat. Ausbeute etwa 0·6 Thle. (318).

Darstellung aus Hefe. 750 Grm. Presshefe werden mit 2 Litern Wasser und 10 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure 3—4 Stunden lang im Dampfkochtopf erhitzt. Aus der Flüssigkeit entfernt man die Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Barytwasser, fällt das Filtrat mit Ammoniak und salpetersaurem Silber, krystallisirt den Niederschlag aus siedender, verdünnter Salpetersäure, befreit das rohe Sarkinsilbernitrat durch Digestion mit Ammoniak von Salpetersäure, zerlegt den aus Sarkinsilber bestehenden Rückstand wie oben durch Schwefelwasserstoff, kocht die Lösung des unreinen Sarkins anhaltend mit Zinkstaub, fällt das Filtrat wieder mit ammoniakalischer Silberlösung und erhält nun durch Krystallisiren aus heisser Salpetersäure reines Sarkinsilbernitrat (316).

Quantitative Bestimmung neben Xanthin s. (318).

Trennung von Guanin s. (438).

Das Sarkin scheidet sich beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung in weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Flocken aus. Es löst sich in 300 Thln. kaltem, in 78 Thln. siedendem Wasser, in 900 Thln. siedendem Alkohol. Leichter als in Wasser löst es sich in verdünnter Salzsäure, concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure, leicht in Ammoniak und in Alkalien. Aus der alkalischen Lösung wird es schon durch Kohlensäure wieder gefällt. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich das Sarkin, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung, wobei Blausäure und anscheinend Cyanursäure entsteht (327). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entstehen Kohlensäure, Ammoniak und Ameisensäure, in der Kalischmelze Ammoniak und Blausäure (316).

Reactionen. Phosphormolybdänsäure erzeugt in der salpetersauren Lösung des Sarkins einen gelben Niederschlag, der aus heisser Salpetersäure in mikroskopischen Würfeln krystallisirt. Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Sarkins wird durch essigsaures Kupfer erst beim Erhitzen grün gefällt (306, 327). Salpetersaures Silber fällt weisse, in kalter Salpetersäure fast unlösliche Flocken (306). Beim Verdampfen von Sarkin mit Salpetersäure bleibt ein kaum gelblicher Rückstand, der sich beim Uebergiessen mit Natronlauge gelb bis blassroth färbt, ohne dass diese Färbung beim Erwärmen in Purpurroth übergeht (306).

Verbindungen mit Säuren, Basen und Salzen.

$C_5H_4N_4O \cdot HCl + H_2O$ krystallisirt aus einer Auflösung von Sarkin in heisser, concen-

trirter Salzsäure in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln (327). — $(C_5H_4N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich (327). — $C_5H_4N_4O \cdot HBr$. Glänzende Nadeln (335). — $C_5H_4N_4O \cdot NO_3H$. Aus einer Auflösung des Sarkins in lauwarmer, concentrirter Salpetersäure erhalten. Grosse, wohlausgebildete Krystalle, die in Berührung mit Wasser undurchsichtig werden (327, 335). — Schwefelsaures Sarkin. Farblose Krystallnadeln, die durch Wasser zersetzt werden (327).

$C_5H_4N_4O \cdot Ba(OH)_2 (= C_5H_2N_4OBa + 2H_2O)$, scheidet sich in durchsichtigen Krystallen aus, wenn eine Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kalt gesättigtem Barytwasser versetzt wird (327). — $C_5H_2N_4OAg_2 + H_2O$, entsteht als gallertartiger Niederschlag beim Versetzen von Sarkinlösung mit ammoniakalischer Silberlösung. Unlöslich in Wasser und Ammoniak (327).

$C_5H_4N_4O \cdot NO_3Ag$. Flockiger Niederschlag, der beim Mischen wässriger Lösungen von Sarkin und Silbernitrat entsteht. Er löst sich in heisser Salpetersäure und krystallisirt daraus in feinen, mikroskopischen Nadeln (327). Die Verbindung ist unlöslich in Wasser; von kalter Salpetersäure (spec. Gew. 1·1) gebraucht sie fast 5000 Thle. zur Lösung. Sie dient zur Trennung des Sarkins vom Xanthin. Ammoniak führt sie in Sarkinsilber über (318).

Dimethylsarkin (?) scheint eine aus Sarkinsilber und Methyljodid erhaltene Verbindung zu sein. Sie ist verschieden von dem Oxydimethylpurin. Mit Goldchlorid giebt sie ein gut krystallisirendes Doppelsalz (123).

Adenin, $C_5H_5N_5 + 3H_2O$. Von KOSSEL 1885 entdeckt (439, 336). Das Adenin entsteht neben Xanthin, Sarkin und Guanin durch Spaltung des Nucleïns, scheint wie jene Körper im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet zu sein und wurde namentlich aus der Pankreasdrüse, der Milz, aus der Hefe (439) und aus Theeextrakt (336) isolirt.

Bei der Verarbeitung von Pankreasdrüsen auf Xanthinkörper wird das Adenin seiner Hauptmenge nach neben dem Guanin durch Ammoniak gefällt. Man trennt es vom Guanin durch Krystallisation des salzsauren Salzes und führt es zur weiteren Reinigung in das schwer lösliche, gut krystallisirende schwefelsaure Salz über. Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter, heisser Ammoniakflüssigkeit krystallisirt das Adenin in langen Nadeln (439).

Darstellung aus Hefe-Nucleïn s. (336).

Lange, an der Luft verwitternde Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral. Von Ammoniak wird das Adenin leichter gelöst als das Guanin, aber schwerer als das Sarkin. In Alkalien löst es sich leicht. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar. Durch salpetrige Säure wird es in Sarkin übergeführt, steht somit zum Sarkin in derselben Beziehung wie das Guanin zum Xanthin (336).

Das Adenin bildet Verbindungen mit Basen, Säuren und Salzen.

$C_5H_3N_5Ag_2$. In Wasser und Ammoniak unlöslicher Niederschlag. — Die Bariumverbindung ist schwer löslich. —

$(C_5H_5N_5)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. Gut krystallisirbar, schwer löslich. — Auch das salzsaure, bromwasserstoffsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz sind krystallisirbar. — Das Platindoppelsalz ist schwer löslich, gut krystallisirbar. — Mit Quecksilberchlorid und mit salpetersaurem Silber bildet das Adenin ebenfalls schwer lösliche Verbindungen.

Carnin, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. Von WEIDEL 1871 im Fleischextrakt entdeckt (335). Auch im Fleisch von Fröschen und Süsswasserfischen (288) und in der Hefe (312) gefunden. Das Fleischextrakt enthält etwa 1 % Carnin (335), doch wird mitunter statt des Carnins wesentlich Sarkin gefunden, welches vielleicht aus dem Carnin entstanden ist (288).

Darstellung. Fleischextrakt wird in 6—7 Thln. warmem Wasser gelöst, die Lösung genau mit Barytwasser ausgefällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Aus dem Bleiniederschlag bringt man durch wiederholtes Auskochen mit Wasser das Carninblei in Lösung, zersetzt diese

Lösung noch heiss durch Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und fällt es durch eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber. Dem flockigen Niederschlag, $(C_7H_8N_4O_3)_2 \cdot NO_3Ag$, entzieht man durch verdünntes Ammoniak die Salpetersäure, suspendirt das zurückbleibende Carninsilber in heissem Wasser, zersetzt es durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat (335).

Weisse, krümelige Gruppen mikroskopischer, unregelmässiger Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die Lösung reagirt neutral.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Carnin ganz zersetzt, durch siedendes Barytwasser hingegen nicht angegriffen. Durch Brom, Chlor oder Salpetersäure wird es in Sarkin übergeführt.

$C_7H_8N_4O_3 \cdot HCl$. Glasglänzende Nadeln. — $C_7H_8N_4O_3 \cdot HCl \cdot PtCl_4$. Sandiges, goldgelbes Krystallpulver. — $(C_7H_8N_4O_3)_2NO_3Ag$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Ammoniak oder verdünnter Salpetersäure. — Wässrige Carninlösung wird nicht durch neutrales, wohl aber durch basisches essigsaures Blei gefällt. Der Niederschlag ist löslich in heissem Wasser (335).

Paraxanthin, $C_{15}H_{17}N_9O_4$? (171) oder $C_7H_8N_4O_2$? (123). Von SALOMON 1882 als Bestandtheil des normalen menschlichen Harns entdeckt (171).

Darstellung. Bei der Verarbeitung von 1200 Litern Harn auf Xanthinkörper wurde aus dem rohen Gemenge derselben nach NEUBAUER's Methode (318) salpetersaures Sarkinsilber dargestellt, aus der von letzterem abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak der bisher nur für Xanthinsilber gehaltene Niederschlag gefällt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde durch Ammoniak von Resten phosphorsauren und oxalsauren Kalks befreit und soweit eingedampft, dass das Xanthin sich ausschied. Aus dem weiter verdampften Filtrat krystallisirte dann das Paraxanthin. Ausbeute: 1·0—1·2 Grm.

Farblose, glasglänzende, monokline Krystalle, meistens rosettenartig vereinigte sechsseitige Tafeln, über 250° ohne wesentliche Zersetzung schmelzend. Schwer löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Salpetersaures Silber erzeugt sowohl in der salpetersauren wie in der ammoniakalischen Lösung einen flockigen oder gelatinösen Niederschlag, aus dessen Lösung in heisser Salpetersäure das salpetersaure Paraxanthinsilber in seideglänzenden Büscheln krystallisirt.

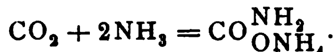
Beim Verdampfen mit Salpetersäure liefert das Paraxanthin wie das Sarkin einen nur schwach gelblichen Rückstand. Beim Verdampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure giebt es wie das Xanthin einen Rückstand, der sich in Ammoniakgas rosenroth färbt. Mit dem Guanin hat es die Fällbarkeit durch Pikrinsäure gemein. Von allen drei Körpern unterscheidet es sich dadurch, dass in seiner wässrigen Lösung durch Kali- oder Natronlauge Niederschläge erzeugt werden, welche aus langen, glänzenden Krystallflittern bestehen. O. JACOBSEN.

Harnstoff.*) Amidoderivate der Kohlensäure und Thiokohlensäuren.

Carbaminsäure, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH}$, ist nicht im freien Zustande, sondern nur in Form von Salzen und Aethern bekannt. Sie findet sich in Verbindung mit Basen

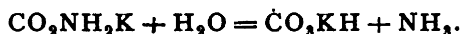
*) 1) GAY-LUSSAC, GMELIN, Handb. 4. Aufl. 1, pag. 804; ROSE, POGG. Ann. 46, pag. 352. 2) DIVERS, Jahrb. 1870, pag. 269. 3) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. 16, pag. 180 ff. 4) Ders., Journ. pr. Chem. 12, pag. 417. 5) BASAROW, Journ. pr. Chem. 1, pag. 283. 6) NAUMANN, Ann. 160, pag. 1—29; HORSTMANN, Ann. 187, pag. 48; ERCKMANN, Ber. 18, pag. 1154; NAUMANN, ib. 18, pag. 1157. 7) ECHEVARRIA, Ann. 79, pag. 110. 8) DUMAS, Ann. 10, pag. 284; CAHOURS, Ann. 56, pag. 266; LIEBIG u. WÖHLER, Ann. 54, pag. 370; 58, pag. 260; BUNTE, Ann. 151, pag. 181; WEDDIGE, Journ. pr. Chem. 7, pag. 79. 9) KREATH, Ber. 8, pag. 384. 10) CLOËZ, Ann. 104, pag. 323. 11) NEMIROWSKY, Journ. pr. Chem. 31, pag. 174. 12) ARTH, Ber. 19 (Ref.), pag. 383. 13) CAHOURS, Jahrb. 1873, pag. 748. 14) RÖMER, Ber. 6, pag. 1102. 15) MYLIUS, Ber. 5, pag. 973. 16) MEDLOCK, Ann. 71, pag. 106. 17) SCHREINER, Journ. pr.

im Serum des Hundeblutes. Das Ammoniumsalz (1) der Carbaminsäure entsteht beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak, welche sich im Verhältnisse von 1 zu 2 Volumen miteinander vereinigen:



$$CO_2 + 2NH_3 = CO{NH_2 \atop ONH_4}.$$

Das Salz entsteht am leichtesten aus den trockenen Verbindungen, wird jedoch auch beim Einleiten derselben in Wasser (2, 3) gebildet. Es entsteht ferner beim Erhitzen von Chlorammonium oder von schwefelsaurem Ammonium mit den Carbonaten (2) von Kalium, Natrium oder Calcium und ist daher im käuflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Bei der Oxydation von Amidosäuren (4), wie Glycocoll, Leucin, Tyrosin, mit übermangansaurem Kali wird es ebenfalls gebildet. Die carbaminsauren Salze, Carbamate, werden in wässriger Lösung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung von kohlensauren Salzen und Ammoniak zersetzt:



$$CO_2NH_2K + H_2O = CO_3KH + NH_3.$$

Auf Zusatz einer Mineralsäure entsteht ein Ammoniumsalz und Kohlensäure. Von den kohlensauren Salzen werden sie durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser unterschieden; Alkalisalze geben in verdünnter Lösung mit Chlorcalcium (3) keinen Niederschlag. Beim Erhitzen (3) bilden die Carbamate z. Th. Cyanate.

Ammoniumsalz, $CO{NH_2 \atop ONH_4}$. Zur Darstellung wird trocknes Ammoniak und trockne Kohlensäure in abgekühlten, absoluten Alkohol (5) geleitet, die abgeschiedenen Krystalle im geschlossenen Rohr auf 100—110° erhitzt und zwischen Papier abgepresst. Oder man digerirt längere Zeit kohlensaures Ammoniak (2) mit kalt gesättigtem, wässrigem Ammoniak bei 20—25°.

Zerfliessliche Krystalle, welche ohne zu schmelzen flüchtig sind. Das Salz ist in $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser unter Abkühlung (2) löslich und erleidet rasch Zersetzung; aus concentrirtem Ammoniak kann es (2) unverändert umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° geht es in Harnstoff (5) über. Beim

Chem. 21, pag. 124. 18) WÜRTZ, Ann. 88, pag. 314. 19) CUSTER, Ber. 12, pag. 1329. 20) KRETSCHMAR u. SALOMON, Journ. pr. Chem. 8, pag. 299. 21) M'CREATH, Ber. 8, pag. 1182. 22) SALOMON, Journ. pr. Chem. 9, pag. 292. 23) BISCHOFF, Ber. 7, pag. 628. 24) SCHMID, Journ. pr. Chem. 24, pag. 120. 25) NENCKY, Ber. 7, pag. 158. 26) BISCHOFF, Ber. 5, pag. 80. 27) POPP, Ann. 155, pag. 351. 28) PICARD, Jahrb. 1878, pag. 994—995. 29) WÜRTZ, Jahrb. 1859, pag. 612. 30) STÄDELER u. FRERICHS, Jahrb. 1858, pag. 550. 31) NATANSON, Ann. 98, pag. 287 u. 289. 32) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. 22, pag. 481. 33) KRETSCHMAR, Journ. pr. Chem. 7, pag. 474. 34) FLEISCHER, Ber. 9, pag. 436. 35) WÖHLER, POGG. 12, pag. 53; 15, pag. 627. 36) MIXTER, Ber. 15, pag. 1763. 37) Chem. Soc. 39, pag. 471. 38) CLOËZ u. CANNIZARO. Ann. 78, pag. 230. 39) BAUMANN, Ber. 6, pag. 1373. 40) WILLAMSON, GERHARDT, Chem. Bd. 1, pag. 404. 41) GLADSTONE, Ann. 66, pag. 1. 42) CLEMM, Jahrb. 1847, pag. 476. 43) WILLIAMS, Jahrb. 1868, pag. 686. 44) HENTSCHEL, Ber. 17, pag. 1287. 45) LEHMANN, Jahrb. 1882, pag. 369. 46) LUBAVIN, Ber. 3, pag. 305. 47) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 562. 48) DESSAIGNES, Jahrb. 1854, pag. 677. 49) MARIGNAC, Jahrb. 1855, pag. 729. 50) LEHMANN, Jahrb. 1866, pag. 722. 51) BIRNBAUM u. SCHMELZER, Z. Chem. 1869, pag. 207. 52) HLASIWETZ, Jahrb. 1856, pag. 698. 53) LOSCHMIDT, Jahr. 1865, pag. 656. 54) DESSAIGNES, Jahrb. 1857, pag. 545. 55) BECKMANN, Ann. 91, pag. 367. 56) WERTHER, Journ. pr. Chem. 36, pag. 51. 57) NEUBAUER u. KERNER, Ann. 101, pag. 337. 58) HEINTZ, Ann. 202, pag. 264. 59) Ders., Ann. 198, pag. 90. 60) DRECHSEL, Journ. pr. Ch. 20, pag. 469. 61) LIEBIG, Ann. 85, pag. 289. 62) SELL, Jahrb. 1882, pag. 381 ff. 63) CLERMONT, Jahrb. 1873, pag. 536. 64) KNOP, FRES. Z. 9, pag. 226. 65) LADENBURG, Ber. 1, pag. 273; 2, 271. 66) BÉCHAMP, Jahrb. 1856, pag. 696. 67) TIEMANN u. PREUSSE, Ber. 12, pag. 1915. 68) BRÜCKE, Monatsh. 3, pag. 195. 69) SCHIFF, Ber. 10, pag. 774. 70) BUNSEN, Ann. 65, pag. 875. 71) HÜFNER, Journ. pr. Chem. 3, pag. 1.

Erhitzen auf 59—60° zerfällt es in Ammoniak und Kohlensäure. Ueber die Dissociationsspannungen liegen verschiedene Untersuchungen (6) vor.

Bariumsalz (3) ist nur in Lösung erhalten. Mit Chlorbarium scheint es ein beständiges Doppelsalz zu bilden.

Calciumsalz (3), $(CO_2NH_2)_2Ca + H_2O$. Zur Darstellung leitet man Kohlensäure in starkes, wässriges Ammoniak und setzt von Zeit zu Zeit frische Kalkmilch hinzu, bis dieselbe beim Schütteln nicht mehr gelöst wird. Man filtrirt, versetzt mit 1 Vol. Alkohol (auf 0° abgekühlt), wäscht das ausgeschiedene Salz zuerst mit absolutem Alkohol und Ammoniak, dann mit Aether.

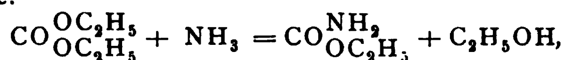
Pulver, welches aus mikroskopischen, flachen Prismen besteht. Löst sich anfangs in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche jedoch sehr bald unter Abscheidung von kohlensaurem Calcium getrübt wird.

Kaliumsalz (3), CO_2NH_2K, bildet kleine Nadeln oder Prismen, welche zerfliesslich sind. Beim Erhitzen entsteht cyansaures Kalium und Ammoniak.

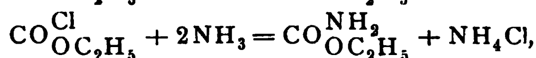
Natriumsalz (3), CO_2NH_2Na, krystallisirt in Prismen und verhält sich wie das Kaliumsalz.

Strontiumsalz (3), $(CO_2NH_2)_2Sr$, bildet weisse, glänzende Blättchen.

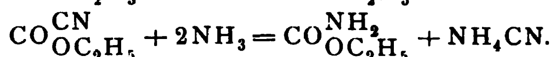
Carbaminsäure-Ester, Urethane. Dieselben entstehen 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Kohlensäure, Chlorkohlensäure und Cyankohlensäure:



$$CO^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + NH_3 = CO^{NH_2}_{OC_2H_5} + C_2H_5OH,$$

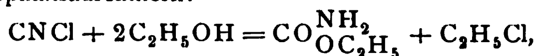


$$CO^{Cl}_{OC_2H_5} + 2NH_3 = CO^{NH_2}_{OC_2H_5} + NH_4Cl,$$



$$CO^{CN}_{OC_2H_5} + 2NH_3 = CO^{NH_2}_{OC_2H_5} + NH_4CN.$$

2. Durch Einwirkung von Chlorcyan oder Cyansäure auf Alkohole, in letzterem Falle neben Allophansäureäthern:

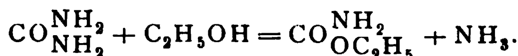


$$CNCl + 2C_2H_5OH = CO^{NH_2}_{OC_2H_5} + C_2H_5Cl,$$



$$CNOH + C_2H_5OH = CO^{NH_2}_{OC_2H_5}.$$

3. Durch Erhitzen von Harnstoff oder besser von salpetersaurem Harnstoff mit Alkoholen:



$$CO^{NH_2}_{NH_2} + C_2H_5OH = CO^{NH_2}_{OC_2H_5} + NH_3.$$

Die Carbaminsäureäther sind in ihren Anfangsgliedern unzersetzt flüchtige, feste, krystallinische Körper, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser weniger löslich. Durch wässrige Alkalien werden sie in Kohlensäure, Alkohol und Ammoniak zerlegt. Durch alkoholisches Kali entstehen Cyanate (12). Durch Erhitzen mit Ammoniak werden sie in Harnstoff übergeführt. Durch Phosphorsäureanhydrid entstehen Cyansäureäther. Die Wasserstoffatome des Amids sind durch Alkohol- und Säureradikale ersetzbar. Die ersteren Verbindungen entstehen durch Einwirkung von substituirten Ammoniaken auf die unter 1. angeführten Kohlensäurederivate, oder durch Einwirkung von Alkoholen auf Cyansäureäther. Die letzteren lassen sich durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Aether darstellen.

Methyläther (7), $CO^{NH_2}_{OCH_3}$, krystallisirt in Tafeln, welche bei 52° schmelzen. Siedep. 177°.

Aethyläther (8), $CO^{NH_2}_{OC_2H_5}$, ausser auf den allgemeinen Wegen auch durch

Einwirkung von Cyan auf alkoholische Salzsäure dargestellt, bildet grosse Tafeln, welche bei 47—50° schmelzen (9). Siedet (10) bei 184° unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Chloräthyläther, $CO{}^{NH_2}_{OC_2H_4Cl}$ (11), bildet bei 76° schmelzende Prismen.

Normalpropyläther (13, 14), $CO{}^{NH_2}_{OCH_2CH_2CH_3}$, krystallisirt in zolllangen, farblosen Prismen, welche bei 50° schmelzen. Siedep. 194—196°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Isobutyläther (15), $CO{}^{NH_2}_{OCH_2CH(CH_3)_2}$. Bei 55° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 206—207°.

Isoamyläther (16), $CO{}^{NH_2}_{OC_5H_{11}}$. Nadeln, welche bei 60° schmelzen. Siedep. 220°.

Octyläther (12), $CO{}^{NH_2}_{OC_8H_{19}}$. Zarte, bei 54—55° schmelzende Krystalle. Siedet zwischen 230—232° unter Hinterlassung von $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes an Cyanursäure.

Methylcarbaminsäureäthyläther (17), $CO{}^{NHCH_3}_{OC_2H_5}$. Flüssig. Siedep. 170°.

Dimethylcarbaminsäuremethyläther (17), $CO{}^{N(CH_3)_2}_{OCH_3}$. Siedet bei 139—140°.

Aethylcarbaminsäureäthyläther (17, 18), $CO{}^{NHC_2H_5}_{OC_2H_5}$. Siedet bei 175—176°. Spec. Gew. = 0·9862 bei 21°.

Propylcarbaminsäureäthyläther (17), $CO{}^{NHC_3H_7}_{OC_2H_5}$. Siedet bei 186°.

Isoamylcarbaminsäureäthyläther (19), $CO{}^{NHC_5H_{11}}_{OC_2H_5}$. Dickflüssiges, bei 218° siedendes Oel.

Diisoamylcarbaminsäureäthyläther (19), $CO{}^{N(C_5H_{11})_2}_{OC_2H_5}$. Oel. Siedep. 246—247°

Acetylcarbaminsäureäthyläther, $CO{}^{NHCOCH_3}_{OC_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid (20) oder Essigsäureanhydrid (21) auf Urethan und krystallisirt in Nadeln. Schmp. 77—78°.

Oxalcarbaminsäureäthyläther (22), $CO{}^{NHCOCOC_2H_5}_{OC_2H_5}$, aus Urethan und Aethoxalsäurechlorid dargestellt, krystallisirt aus Aether in glasglänzenden, bei 45° schmelzenden Nadeln.

Verbindungen der Carbaminsäureäther mit Aldehyden. Dieselben entstehen allgemein durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Urethane und Aldehyde, wobei 2 Mol. Urethan mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung zusammentreten.

Aethyldidenurethan, $CH_3CH(NH\cdot COOC_2H_5)_2$, aus Aldehyd (25) oder Acetal und Urethan mittelst Salzsäure (23) oder durch mehrtägiges Stehen von Aldehydammoniak (24) mit Chlorkohlensäureäther dargestellt, krystallisirt in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 125° schmelzen. In Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

Chloräthylidenurethan, $CH_2ClCH(NHCOOC_2H_5)_2$. Dasselbe wird analog dem vorigen aus Chloracetal und Urethan (23) oder durch Einwirkung von Chlor auf Aethylidenurethan (24) gebildet. Durch Einleiten von Chlor (26) in eine alkoholische Lösung von Blausäure oder Cyanquecksilber, wobei das entstehende Chlorcyan zur Bildung von Mono- oder Dichloracetal Veranlassung giebt, entsteht unter nicht aufgeklärten Bedingungen entweder Mono- oder Dichloräthylidenurethan; das erste fast immer bei Anwendung von Blausäure, das letztere

von Cyanquecksilber. Seideglänzende, bei 147° schmelzende Nadeln, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich.

Dichloräthylidenurethan (26), $CHCl_2CH(NHCOOC_2H_5)_2$, auch durch Einleiten von Chlor in Urethan (24) bei 90—100° dargestellt, krystallisirt in langen, feinen Nadeln, welche bei 120° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Chloralurethan (23), $CCl_3CH\substack{OH\\NHCOOC_2H_5}$, aus Chloral und Urethan erhalten, bildet eine blättrige, krystallinische, bei 103° schmelzende Masse, in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen auf 100° wird es in seine Componenten gespalten.

Bromalurethan (23), $CBr_3CH\substack{OH\\NHCOOC_2H_5}$. Weisses, bei 132° schmelzendes Pulver.

Butylchloralurethan (23), $C_3H_4Cl_3CH\substack{OH\\NHCOOC_2H_5}$. Aus Crotonchloral erhalten, krystallisirt in kleinen, bei 123—125° schmelzenden Prismen.

Isovaleraldehydurethan (23), $C_4H_9CH(NHCOOC_2H_5)_2$. Seideglänzende, bei 126° schmelzende Nadeln. Das Monochlorderivat, $C_5H_9Cl(NHCOOC_2H_5)_2$, bildet weisse, bei 130° schmelzende Nadeln.

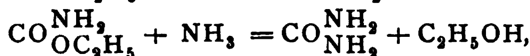
Carbamid, Harnstoff, $CO\substack{NH_2\\NH_2}$. Der Harnstoff wurde bereits 1773 von ROUELLE als Bestandtheil des Harns erkannt und 1799 von FOURCROY und VAUQUELIN rein dargestellt. 1828 gelang es WÖHLER cyansaures Ammonium in Harnstoff umzuwandeln und damit den Beweis zu liefern, dass organische Verbindungen nicht nur im lebenden Organismus, sondern auch ausserhalb desselben, künstlich gebildet werden können.

Vorkommen. Harnstoff ist ein nie fehlender Bestandtheil des Harns der Säugethiere und findet sich am reichlichsten (bis 13%) bei Fleischfressern. Im Menschenharn schwankt der Gehalt zwischen 0·5 und 5%. Er findet sich bisweilen in geringer Menge im Harn der Vögel und anderer Thiere, z. B. der Fledermäuse (27) und in vielen animalischen Sekreten (28), z. B. im Blut (29), im Speichel, in der Galle, im Schweiss, im Serum, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Fruchtwasser und in der Milch. Auch in den Organen der Plagiostomen (30) ist er nachgewiesen worden.

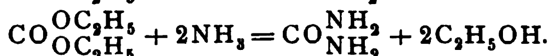
Entstehungsweisen. Der Harnstoff entsteht: 1. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd (31), auf die Aether der Chlorkohlensäure (31), der Carbaminsäure und auf die neutralen Aether der Kohlensäure (31).



$$CO\substack{Cl\\OC_2H_5} + 3NH_3 = CO\substack{NH_2\\NH_2} + NH_4Cl + C_2H_5OH,$$



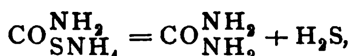
$$CO\substack{NH_2\\OC_2H_5} + NH_3 = CO\substack{NH_2\\NH_2} + C_2H_5OH,$$



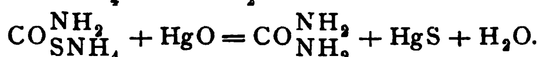
$$CO\substack{OC_2H_5\\OC_2H_5} + 2NH_3 = CO\substack{NH_2\\NH_2} + 2C_2H_5OH.$$

2. Beim Erhitzen (5) von carbaminsaurem Ammoniak auf 130—140° und bei der Elektrolyse (32) seiner wässrigen, kalt gehaltenen Lösung durch Wechselströme.

3. Beim Erhitzen von carbaminthiosaurem Ammoniak (33) auf 130—140°, oder bei der Behandlung desselben mit Quecksilberoxyd (34). Im letzteren Falle entsteht zunächst cyansaures Ammonium.

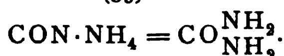


$$CO{}^{NH_2}_{SNH_4} = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + H_2S,$$



$$CO{}^{NH_2}_{SNH_4} + HgO = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + HgS + H_2O.$$

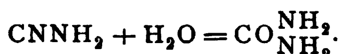
4. Aus cyansaurem Ammonium (35) durch molekulare Umlagerung:



$$CON \cdot NH_4 = CO{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

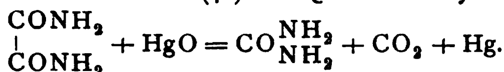
Auf dieser Reaction beruht auch die Entstehung des Harnstoffs beim Durchleiten von Kohlensäure (36) und Ammoniak durch ein schwach glühendes Rohr und beim Ueberleiten von Ammoniak, Benzoldampf (37) und Luft über einen glühenden Platindraht. In beiden Fällen wird zuerst cyansaures Ammonium gebildet.

5. Bei der Behandlung von Cyanamid mit Salpetersäure (38) oder mit 50proc. Schwefelsäure (39), im letzteren Falle neben schwefelsaurem Ammonium.



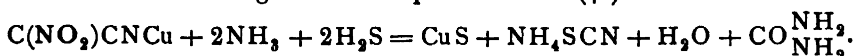
$$CNNH_2 + H_2O = CO{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

6. Beim Erhitzen von Oxamid (40) mit Quecksilberoxyd:



$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + HgO = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + CO_2 + Hg.$$

7. Bei der Behandlung von Knallkupferammoniak (41) mit Schwefelwasserstoff:



$$C(NO_2)CNCu + 2NH_3 + 2H_2S = CuS + NH_4SCN + H_2O + CO{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

8. Als Zersetzungsprodukt verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen, z. B. des Guanidins, des Kreatins, der Oxalursäure, des Alloxans, der Alloxansäure, der Harnsäure und des Guanins.

Darstellung. Aus Harn. Der zum Syrup eingedampfte Harn wird mit concentrirter Salpersäure versetzt, der nach einigen Stunden auskrystallisirte salpetersaure Harnstoff nach dem Filtriren und Abpressen, in Wasser gelöst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oder übermangansaurem Kali entfärbt und nach dem Digeriren mit kohlensaurem Barium zur Trockne verdampft. Dem Rückstand wird der Harnstoff mit heissem Alkohol entzogen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus cyansaurem Ammonium. Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz (42) mit 3 Thln. trocknem, kohlensaurem Kali zusammen und trägt in die etwas abgekühlte, aber noch flüssige Masse allmählich 15 Thle. Mennige ein. Die vom Blei abgegossene, erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingedampft, und dem Rückstand der Harnstoff durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol entzogen. Statt des cyansauren Kalis kann man auch cyansaures Blei (43) mit kohlensaurem Ammoniak zerlegen. Aus Diphenylcarbonat (44), $CO{}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5}$. Dasselbe wird auf dem Wasserbade erhitzt und ein starker Strom Ammoniak eingeleitet. Sobald die Schmelze stark nach Ammoniak riecht, wird sie in heisses Wasser gegossen, nach dem Erkalten die wässrige Lösung von dem ausgeschiedenen Phenol getrennt, und aus demselben durch Verdampfen der Harnstoff gewonnen. 5 Kgrm. Carbonat gaben 1 Kgrm. Harnstoff.

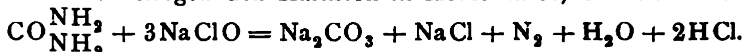
Der Harnstoff krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen, welche dem tetragonalen System (45) angehören. Er schmilzt (46) bei 132°. Spec. Gew. (47) = 1·323. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, jedoch leicht in heissem Alkohol. Unlöslich in Chloroform. Beim Erhitzen zerfällt der Harnstoff hauptsächlich in Ammoniak und Cyanursäure:



$$3CO{}^{NH_2}_{NH_2} = 3NH_3 + C_3H_3N_3O_3,$$

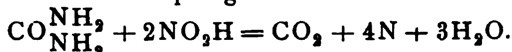
während gleichzeitig Biuret und Melanurensäure entstehen. Phosphorsäureanhydrid und Chlor wirken ähnlich. Erwärmen mit Natrium führt den Harnstoff in Cyan-

amid über. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt der Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung erleidet er beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100°. Durch Erhitzen mit Alkoholen werden Carbaminsäureäther gebildet. Mit Schwefelkohlenstoff (65) setzt sich der Harnstoff bei 110° in Kohlenoxysulfid und Rhodanammonium um. Natriumhypochlorid (64) oder Bromid zerlegen den Harnstoff in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser:



$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + 3NaClO = Na_2CO_3 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl.$$

In ähnlicher Weise wirkt salpetrige Säure:



$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + 2NO_2H = CO_2 + 4N + 3H_2O.$$

Durch eine neutrale Lösung von übermangansaurem Kali (66) wird Harnstoff selbst bei 100° nur langsam zersetzt; eine angesäuerte Lösung entwickelt Kohlensäure und Stickstoff. Eine angesäuerte $\frac{1}{100}$ Normalchamäleonlösung (67) wirkt bei 100° nicht auf Harnstoff ein. Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren zu Salzen, wobei er sich wie eine einsäurige Base verhält. Auch mit Salzen und Metalloxyden geht er Verbindungen ein. Zum Nachweis des Harnstoffs benutzt man die Schwerlöslichkeit des salpetersauren und oxalsauren Salzes oder die Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Durch Vermischen der Lösungen von Oxalsäure und Harnstoft in Fuselöl (68) wird das Oxalat vollständig gefällt. Beim Uebergiessen eines Harnstoffkrystalls mit fast concentrirter wässriger Furfuranlösung (69) und sofortigem Zusatz von Salzsäure (spec. Gew. = 1·10) entsteht eine violette Färbung, welche nach einigen Minuten in purpurviolett umgewandelt wird. Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs wird derselbe mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorbarium (70) auf 220—240° zersetzt und das entstandene kohlensaure Barium gewogen. Oder man misst den durch Natriumhypobromid entwickelten Stickstoff (71). S. Harn, Bd. IV, pag. 576.

Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren.

Salzsaures Salz (48): 1. $2(CON_2H_4)HCl$, bildet zerfliessliche Blätter. 2. $CON_2H_4 \cdot HCl$. Sehr zerfliessliche Krystallmasse. Durch Sättigen von Harnstoff mit Salzsäure dargestellt und in Wasser unter Rückbildung von Harnstoff löslich.

Salpetersaures Salz, $CON_2H_4 \cdot NO_3H$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. In Wasser, Alkohol und in Salpetersäure wenig löslich. Durch concentrirte Salpetersäure wird es unter Bildung von Kohlensäure, Stickoxydul, salpetersaurem Ammoniak und Wasser zersetzt.

Phosphorsaures Salz: 1. $CON_2H_4 \cdot H_3PO_4$ (50), bildet grosse, glänzende Krystalle des rhombischen Systems. Leicht in Wasser und Alkohol löslich. 2. $3(CON_2H_4) \cdot 2H_3PO_4$ (51). Krystalle, welche beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Cyanursäure zersetzt werden.

Trichloressigsaures Salz (63), $CON_2H_4 \cdot CCl_3CO_2H$. Zerbrechliche Tafeln.

Oxalsaures Salz (53), $(CON_2H_4)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Monokline Tafeln.

Bernsteinsaures Salz (52), $(CON_2H_4)_2C_2H_4(CO_2H)_2 + H_2O$. Glasglänzende, monokline Säulen. Schmp. 145°.

Fumarsaures Salz (53), $(CON_2H_4)_2 \cdot C_4H_4O_4$. Flache, monokline Prismen.

Maleïnsaures Salz (53), $CON_2H_4 \cdot C_4O_4H_4$ und $(CON_2H_4)_2 \cdot C_4O_4H_4$, bilden monokline Säulen.

Aepfelsaures Salz (53), $CON_2H_4 \cdot C_4H_6O_5$. Sechsseitige, diamantglänzende, monokline Säulen.

Weinsaures Salz (53), $(CON_2H_4)_2 \cdot C_4H_6O_6$. Sechsseitige, rhombische Prismen.

Citronensaures Salz (53), $(CON_2H_4)_2 \cdot C_6H_8O_7$. Glasglänzende, trikline Säulen.

Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen.

Harnstoff-Chlorammonium: 1. $CON_2H_4 \cdot NH_4Cl$ (54) krystallisirt in zerfliesslichen, quadratischen Tafeln, welche durch Wasser leicht zerlegt werden. 2. $2(CON_2H_4 \cdot NH_4Cl) + CON_2H_4HCl$. Grosse, sehr leicht lösliche Krystalle.

Harnstoff-Chlornatrium (56), $CON_2H_4 \cdot NaCl + H_2O$, krystallisirt in schief rhombischen, zerfliesslichen Prismen.

Harnstoff-Cadmiumchlorid (57), $CON_2H_4 \cdot CdCl_2$. Zu Drusen vereinigte Nadeln. Sehr leicht in Wasser löslich.

Harnstoff-Quecksilberchlorid (56), $CON_2H_4 \cdot HgCl_2$. Perlglänzende, platte Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden.

Harnstoff-Kupferchlorid (57), $(CON_2H_4)_2 \cdot CuCl_2$. Blaue Krystalldrusen. Löst sich in Wasser und Alkohol unter Abscheidung eines weisslichblauen Pulvers.

Harnstoff-Zinkchlorid (57), $(CON_2H_4)_2 \cdot ZnCl_2$. Glashelle, grosse, zerfliessliche Krystalle.

Harnstoff-Goldchlorid (58): 1. $(CON_2H_4)_2 \cdot AuCl_3 \cdot HCl$. Hellgelbe, feine Nadeln. In warmem Wasser äusserst leicht löslich. 2. $CON_2H_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$. Orangerothe Prismen oder Nadeln. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich.

Harnstoff-Platinchlorid (59), $(CON_2H_4HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Zerfliessliche, gelbe, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Harnstoff-Palladiumchlorür, $CON_2H_4 \cdot PdCl_2$. Bräunlichgelbes Krystallpulver, in kaltem Wasser schwer löslich.

Harnstoff-salpetersaures Natrium (56), $CON_2H_4 \cdot NaNO_3 + H_2O$, krystallisirt in langen Prismen. Salpetersaures Calcium und Magnesium bilden ebenfalls zerfliessliche Doppelsalze.

Harnstoff-salpetersaures Quecksilberoxyd (61): 1. $(CON_2H_4)_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot HgO$. Krystallinische, durch siedendes Wasser zersetzliche Krusten. 2. $(CON_2H_4)_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 3HgO$. Durch Fällung sehr verdünnter Lösungen von Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entstehend, ist ein körniges Pulver.

Harnstoff-Quecksilberoxyd (61), $CON_2H_4 \cdot 2HgO$, entsteht durch Fällung einer alkalischen Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd als gelatinöser Niederschlag, welcher beim Kochen sandig wird.

Harnstoff-salpetersaures Silberoxyd (56), $CON_2H_4 \cdot AgNO_3$. Grosse, schiefrhombische Säulen.

Harnstoff-Silberoxyd (61), $CON_2H_4 \cdot Ag_2O$. Durch Lösen von Silberoxyd in Harnstoff entstehend, ist ein Anfangs gallertartiger Niederschlag.

Harnstoff-Chromoxyd (62). Chromat, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2 \cdot (Cr_2O_7)_3 + 3H_2O$. Man reibt Chromchlorid mit Harnstoff zusammen, zieht mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Wasser um. Olivengrüne Nadeln. Die freie Base, welche alkalisch reagirt, wird durch Alkohol aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Chlorid, $(CON_2H_4)_{12} \cdot Cr_2Cl_6 + 6H_2O$, aus dem Chromat mit Bleichlorid erhalten, ist in Wasser löslich. Das Platindoppelsalz, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(PtCl_6)_3 + 2H_2O$, bildet lange, grüne, seideglänzende Nadeln. Sulfat, $(CON_2H_4)_{12} \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 10H_2O$, aus dem Chlorid und schwefelsaurem Silber dargestellt, krystallisirt in kurzen, dunkelgrünen Prismen. Nitrat, $(CON_2H_4)_{12} \cdot Cr_2(NO_3)_6$, bildet lange, dunkelgrüne Prismen.

Substitutionsprodukte des Harnstoffs.*)

Hydroxylharnstoff, $CO{<}^{NHOH}_{NH_2}$. Zur Darstellung (1) desselben wird eine auf − 10° bis 15° abgekühlte Lösung von salpetersaurem Hydroxylamin in absolutem Alkohol mit

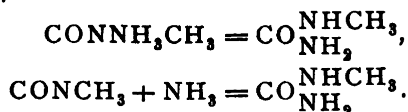
*) 1) DRESLER u. STEIN, Ann. 150, pag. 242 ff. 2) HODGES, Ann. 182, pag. 214. 3) WURTZ, Ann. 80, pag. 346 ff. 4) FISCHER, Ann. 215, pag. 253 ff. 5) HOFMANN, Ber. 14, pag. 2734. 6) FRANCHIMONT, R. trav. chim. 3, pag. 216 ff. 7) MICHLER u. ESSERICH, Ber. 12, pag. 1163. 8) LEUCKART, J. pr. Ch. 21, pag. 11 ff. 9) E. FISCHER, Ann. 199, pag. 294. 10) HABICH u. LIMPRICHT, Ann. 109, pag. 105; NENCKI, Ber. 9, pag. 1011. 11) HOFMANN, Ber. 2, pag. 601. 12) ZOTTA, Ann. 179, pag. 101. 13) FISCHER, Ann. 199, pag. 283 ff. 14) FRANCHIMONT, Ber. 16, pag. 2674. 15) VOLHARD, Ann. 119, pag. 360. 16) FISCHER, Ann. 199, pag. 312 ff. 17) HOFMANN, Jahrb. 1862, pag. 334. 18) WURTZ, Chem. Centralbl. 1862, pag. 842. 19) MICHLER, Ber. 8, pag. 1665. 20) WALLACH, Ann. 214, pag. 275. 21) SCHNEIDER, J. pr. Ch. 22, pag. 359. 22) ANDREASCH, Ber. 16, pag. 134. 23) HOFMANN, Ber. 15, pag. 756. 24) BRAUNER, Ber. 12, pag. 1874. 25) CUSTER, Ber. 12,

einer conc. wässrigen Lösung von cyansaurem Kalium versetzt, vom ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirt, durch Zusatz von Aether der noch gelöste Salpeter ausgefällt, und der beim gelinden Verdunsten des Aethers zurückbleibende Hydroxylharnstoff aus Alkohol umkrystallisirt.

Er bildet kleine Nadeln, welche bei 128—130° schmelzen. Beim längeren Schmelzen zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff. Seine Lösung reducirt Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxydsalze. Er verbindet sich nicht mit Säuren. Durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali entsteht ein hygroskopisches Krystallpulver (2). Die Lösung desselben in Wasser giebt mit essigsaurem Blei eine krystallinische Doppelverbindung (2).

Harnstoffderivate mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen.

Einfach substituirte Harnstoffe entstehen durch Umlagerung von cyansauren Salzen der Ammoniumbasen und durch Addition von Ammoniak zu Cyansäureäthern, z. B.

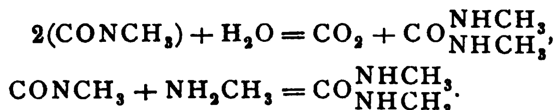


$$CONNH_3CH_3 = CO{NHCH_3 \atop NH_2},$$

$$CONCH_3 + NH_3 = CO{NHCH_3 \atop NH_2}.$$

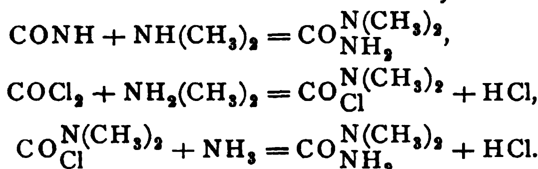
pag. 1328. 26) Wurtz, Ann. 139, pag. 327. 27) Chydenius, Jahrb. 1867, pag. 497. 28) Cahours u. Hofmann, Ann. 102, pag. 299—300. 29) Maly, Chem. Centralbl. 1869, pag. 340. 30) Andreasch, W. Monatsh. 5, pag. 34 ff. 31) Will, Ann. 52, pag. 27. 32) Simon, Ann. 33, pag. 258. 33) Volhard, Ann. 119, pag. 348 ff. 34) Schiff, Ann. 151, pag. 186 ff. 35a) Jacobsen, Ann. 157, pag. 246. 35b) Pinner u. Fuchs, Ber. 10, pag. 1069 36a) Schiff, Ann. 189, pag. 157. 36b) Böttinger, Ber. 10, pag. 1923. 37) Ders., Ber. 11, pag. 1784. 38) Pinner, Ber. 18, pag. 1997. 39) Geuther, Scheitz u. Marsh, Jahrb. 1868, pag. 687. 40) Zinin, Ann. 92, pag. 405. 41) Mertens, J. pr. Ch. 17, pag. 16. 42) Behrend, Ann. 229, pag. 29. 43) Tommasi, Jahrb. 1873, pag. 747. 44) Clermont, Jahrb. 1874, pag. 798; Meldola und Tommasi, Jahrb. 1874, pag. 799. 45) Bayer, Ann. 130, pag. 156 ff. 46) Hofmann, Ber. 14, pag. 2725. 47) Schmidt, J. pr. Ch. 5, pag. 63. 48) Hofmann, Ber. 15, pag. 752 ff. 49) Moldenhauer, Ann. 94, pag. 100. 50) Hofmann, Ber. 17, pag. 1409. 51) Reimer u. Will, Ber. 18, pag. 2016. 52) Mulder, Ber. 12, pag. 465. 53) Pinner u. Klein, Ber. 11, pag. 1489. 54) Bayer, Ber. 8, pag. 612. 55) Baumann u. Hoppe-Seyler, Ber. 7, pag. 34. 56) Rheineck, Ann. 134, pag. 222. 57) Griess, Ber. 2, pag. 106. 58) Wislicenus, Ann. 165, pag. 103. 59) Behrend, Ann. 228, pag. 1 u. ff. 60) Ders., Ann. 231, pag. 248 u. ff. 61) Heintz, Ann. 169, pag. 120 u. ff. 62) Urech, Ber. 6, pag. 1113. 63) Ders., Ann. 165, pag. 99. 64) Ders., Ann. 164, pag. 264 u. ff. 65) Menschutkin, Ann. 153, pag. 105. 66) Herzog, Ann. 136, pag. 278. 67) Neubauer, Ann. 137, pag. 288. 68) Fischer, Ann. 215, pag. 286 u. 316. 69) Hill, Ber. 9, pag. 1090. 70) Traube, Ber. 15, pag. 2111. 71) Salkowski, Ber. 7, pag. 119. 72) Huppert, Ber. 6, pag. 1278. 73) Menschutkin, Ann. 178, pag. 204 u. ff. 74) Pike, Ber. 6, pag. 1104. 75) Conrad, J. pr. Ch. 9, pag. 301. 76) Guareschi, Ber. 10, pag. 1747. 77) Grimaux, Ann. Ch. et phys. (5) 11, pag. 398 u. ff. 78) Guareschi, Ber. 9, pag. 1435. 79) Grimaux, Ann. Ch. et phys, (5) 11, pag. 373, 398. 80) Salkowski, Ber. 7, pag. 116. 81) Heintz, Ann. 133, pag. 70. 82) Liebig u. Wöhler, Ann. 59, pag. 291. 83) Richardson, Ann. 23, pag. 138. 84) Willm u. Wischin, Ann. 147, pag. 155. 85) Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. 134, pag. 116. 86) Saytzeff, Ann. 135, pag. 230. 87) Wilm, Ann. 192, pag. 244. 88) Amato, Jahresber. 1873, pag. 749. 89) Cahours, Jahresber. 1874, pag. 834. 90) Hofmann, Ber. 4, pag. 262 ff. 91) Bayer, Ann. 114, pag. 156 ff. 92) Wiedemann, Ann. 68, pag. 324. 93) Huppert u. Dogiel, Ber. 4, pag. 475. 94) Baumann, Ber. 8, pag. 708. 95) Finckh, Ann. 124, pag. 331 u. ff. 96) Weith, Ber. 10, pag. 1743. 97) Herzig, Monatsh. 2, pag. 410. 98) Liebig u. Wöhler, Ann. 59, pag. 296. 99) Herzig, Monatsh. 2, pag. 398. 100) Schmidt, J. pr. Ch. 5, pag. 35 u. ff. 101) Leeds, Ber. 15, pag. 1160. 102) Schiff, Ber. 15, pag. 1393. 103) Seidel, J. pr. Ch. 32, pag. 273. 104) Saytzeff, Ann. 135, pag. 229. 105) Schöne, J. pr. Ch. 31, pag. 251. 106) Peitsch u. Salomon, J. pr. Ch. 7, pag. 477.

Zweifach substituirte Harnstoffe. Die symmetrischen entstehen durch Einwirkung von Wasser oder von substituirten Ammoniaken auf Cyansäureäther, z. B.



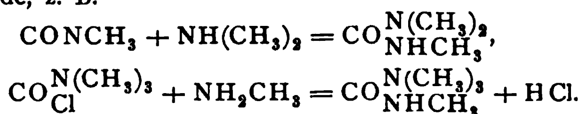
$$2(CONCH_3) + H_2O = CO_2 + CO{NHCH_3 \atop NHCH_3},$$
$$CONCH_3 + NH_2CH_3 = CO{NHCH_3 \atop NHCH_3}.$$

Die unsymmetrischen werden durch Zusammenbringen von Cyansäure mit secundären Basen und durch Einwirkung von Ammoniak auf disubstituirte Harnstoffchloride (aus secundären Basen und Chlorkohlenoxyd entstehend) gebildet:



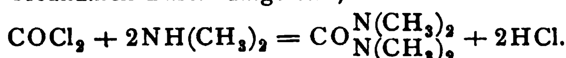
$$CONH + NH(CH_3)_2 = CO{N(CH_3)_2 \atop NH_2},$$
$$COCl_2 + NH_2(CH_3)_2 = CO{N(CH_3)_2 \atop Cl} + HCl,$$
$$CO{N(CH_3)_2 \atop Cl} + NH_3 = CO{N(CH_3)_2 \atop NH_2} + HCl.$$

Dreifach substituirte Harnstoffe entstehen durch Addition von secundären Basen zu Cyansäureäthern und durch Einwirkung von primären Basen auf Harnstoffchloride, z. B.



$$CONCH_3 + NH(CH_3)_2 = CO{N(CH_3)_2 \atop NHCH_3},$$
$$CO{N(CH_3)_2 \atop Cl} + NH_2CH_3 = CO{N(CH_3)_2 \atop NHCH_3} + HCl.$$

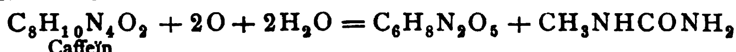
Vierfach substituirte Harnstoffe werden durch Erhitzen von Chlorkohlenoxyd mit secundären Basen dargestellt, z. B.



$$COCl_2 + 2NH(CH_3)_2 = CO{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2} + 2HCl.$$

Die substituirten Harnstoffe sind mit Ausnahme der Tetrasubstitutionsprodukte fest und krystallinisch. Beim Kochen mit Kalilauge zerfallen sie in Kohlensäure und Ammoniak, resp. substituirtes Ammoniak. Die einfach und zweifach substituirten verbinden sich mit Säuren. Symmetrische Disubstitutionsprodukte geben mit salpetriger Säure Nitrosokörper.

Methylharnstoff, $CO{NHCH_3 \atop NH_2}$. Zuerst durch Einwirkung von Ammoniak (3) auf Methylcarbimid dargestellt, entsteht ferner neben Dimethylalloxan (4) durch Oxydation von Caffeïn mit chlorsaurem Kali und Salzsäure:



$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 2O + 2H_2O = C_6H_8N_2O_5 + CH_3NHCONH_2$$

neben Methyloxaminsäure durch Oxydation von Caffolin mit Ferricyankalium:



$$\underset{\text{Caffolin}}{C_5H_9N_3O_2} + O + H_2O = NH_3CHCOCOOH + CH_3NHCONH_2$$

neben Methylalloxan durch Oxydation von Theobromin, neben Mesoxalsäure und Methylamin beim Behandeln von Caffursäure, $C_6H_9N_3O_4$, mit basisch essigsaurem Blei, und durch Reduction von Caffolin mit Jodwasserstoffsäure. Methylacetylharnstoff (5) liefert ihn beim Kochen mit concentrirter Salzsäure. Er krystallisirt in farblosen, bei 102° schmelzenden Prismen, in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Das Nitrat, $CH_3NHCONH_2 \cdot NO_3H$, bildet bei 126—128° schmelzende Krystalle.

Dimethylharnstoff. 1. $CO{NHCH_3 \atop NHCH_3}$, aus Methylamin (3) und Methylcarbimid dargestellt, schmilzt bei 99·5° und siedet bei 268—273°.

Das Nitrat (6) ist zerfliesslich.

2. $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{NH_2}$, aus Kaliumcyanat (6) und schwefelsaurem Dimethylamin erhalten, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in zarten, süssschmeckenden Krystallen, welche bei 180° schmelzen.

Das Nitrat schmilzt bei 101°.

Trimethylharnstoff (6), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{NHCH_3}$, aus Dimethylamin und Methylcarbimid dargestellt, bildet bei 75·5° schmelzende Krystalle. Siedep. 232·5° (corr.) bei 764·5 Millim.

Tetramethylharnstoff (7), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{N(CH_3)_2}$, wird durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Benzollösung von Dimethylamin gebildet. Wasserklare Flüssigkeit, welche unter 766 Millim. Druck bei 177·5° siedet. Spec. Gew. = 0·972 bei 15°. In Alkohol und Aether löslich.

Aethylharnstoff (8), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_2H_5}{NH_2}$, bildet monokline, bei 92° schmelzende Prismen. Spec. Gew. = 1·213 bei 18°. Zerfliesslich. In Wasser, Alkohol, Chloroform, siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen entsteht neben Ammoniak und Aethylamin Cyansäurediäthyläther.

Quecksilbersalz $(C_3H_7N_2O)_2Hg$. In kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln.

Salpetersaures Salz, $C_3H_8N_2O\cdot NO_3H$. Schmilzt unter 60°.

Oxalsaures Salz, $2(C_3H_8N_2O)\cdot C_2H_2O_4$, bildet Tafeln.

Aethylsemicarbazid (9), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{N(C_2H_5)NH_2}$, aus cyansaurem Kali und salzsaurem Aethylhydrazin dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 105—106° schmelzenden Blättchen. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether und concentrirten Alkalien schwer löslich. Reducirt in der Wärme Quecksilber- und Kupferoxydlösungen.

Sym. Diäthylharnstoff, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_2H_5}{NHC_2H_5}$, durch Einwirkung von Wasser oder Ammoniak auf Cyansaureäthyläther (3), durch Destillation von Triäthylbiuret (10) und durch Entschweflung von Diäthylsulfoharnstoff (11) dargestellt, bildet Prismen, deren Schmelzpunkt (3) zu 106—107° und 112·5° angegeben wird. Siedepunkt 263°. Spec. Gew. = 1·0415. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Das salpetersaure Salz, $C_5H_{12}N_2O\cdot NO_3H$, bildet zerfliessliche Prismen.

Nitrosodiäthylharnstoff (12, 13), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_2H_5}{N(NO)C_2H_5}$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung des Harnstoffs dargestellt, ist ein Oel, welches bei Wintertemperatur helle, gegen 5° schmelzende Tafeln abscheidet. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird er in

Diäthylsemicarbazid (13), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_2H_5}{N(NH_2)C_2H_5}$, umgewandelt, welches eine schwierig krystallisirende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Masse bildet. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme, und wird beim Kochen mit Salzsäure in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin zerlegt.

Das salzsaure Salz, $C_5H_{13}N_3O\cdot HCl$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_{13}N_3O\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist in Alkohol schwer löslich.

As. Diäthylharnstoff (14, 15), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)_2}{NH_2}$, aus Diäthylamin und cyansaurem Kali entstehend, bildet bei 70° schmelzende Krystalle, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Diäthylsemicarbazid (16), $CO\begin{matrix}NH(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix})\\NH_2\end{matrix}$, entsteht aus salzsaurem Diäthylhydrazin und cyansaurem Kali, und krystallisirt in langen, weissen, bei 149° schmelzenden Prismen. In heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether und concentrirten Alkalien fast unlöslich. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet feine, gelbe Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Durch salpetrige Säure wird das Diäthylsemicarbazid in

Nitrosodiäthylsemicarbazid (16), $CO\begin{matrix}N(NO)(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix})\\NH_2\end{matrix}$, übergeführt, welches goldgefärbte, sich sehr bald zersetzende Blättchen bildet. In Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Triäthylharnstoff (17, 18), $CO\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NHC_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Vereinigung von Diäthylamin und Cyansäureäthyläther, und bildet bei 63° schmelzende Krystalle. Der Siedepunkt wird zu 223° und 235° angegeben. Leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Tetraethylharnstoff, $CO\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (19) auf Diäthylharnstoff und von Diäthylamin auf Diäthylcarbaminsäurechlorid (20), $CO\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\Cl\end{matrix}$. Er bildet eine bei 205° (210—215°) siedende, nach Pfeffermünz riechende Flüssigkeit. In Wasser unlöslich. Aus seiner Lösung in Säuren durch Alkalien fällbar.

Methyläthylharnstoff, $CO\begin{matrix}NHCH_3\\NHC_2H_5\end{matrix}$, aus Methylamin und Cyansäureäthyläther dargestellt, bildet bei 52—53° schmelzende Krystalle. Siedep. 266—268°. Der aus Methylcarbaminsäureäther und Aethylamin entstehende Methyläthylharnstoff soll verschieden (?) sein von dem aus Aethylcarbaminsäureäther und Methylamin gebildeten Harnstoff (21).

Dibrompropylharnstoff (22), $CO\begin{matrix}NHCH_2CHBrCH_2Br\\NH_2\end{matrix}$, entsteht durch Addition von Brom zu Allylharnstoff und krystallisirt in Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 109° schmelzen. In warmem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Chloroform schwer, in Aether leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird er in bromwasserstoffsauren Brompropylharnstoff umgesetzt.

Diisopropylharnstoff (23), $CO\begin{matrix}NH(C_3H_7)\\NH(C_3H_7)\end{matrix}$, aus Bromisobuttersäureamid und kohlensaurem Natron erhalten, bildet bei 192° schmelzende Nadeln. In Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich.

Isobutylpseudobutylharnstoff (24), $CO\begin{matrix}NHC(CH_3)_3\\NHCH\,CH(CH_3)_2\end{matrix}$, entsteht aus tertiärem Butylcyanat und Isobutylamin. Schmilzt bei 163°.

Dipseudobutylharnstoff (24), $CO\begin{matrix}NHC(CH_3)_3\\NHC(CH_3)_3\end{matrix}$, schmilzt bei 242°.

Amylharnstoff: 1. $CO\begin{matrix}NHCH_2CH_2CH(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}$ (25), aus Isoamylcyanat und Ammoniak erhalten, bildet strahlige, bei 89—91° schmelzende Krystalle. 2. $CO\begin{matrix}NHC(CH_3)_2C_2H_5\\NH_2\end{matrix}$ (26), krystallisirt in Nadeln. Schmp. 151°. 1 Thl. löst sich in 79·3 Thln. Wasser von 27°.

Diamylharnstoff: 1. $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCH_2CH_2CH(CH_3)_2}{NHCH_2CH_2CH(CH_3)_2}$ (25). Nadelförmige Krystalle, welche bei 37—39° schmelzen. Siedep. 270°. Giebt ein krystallinisches Nitrat. 2. $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC(CH_3)_2C_2H_5}{NHC(CH_3)_2C_2H_5}$ (26), krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Triamylharnstoff (25), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N[CH_2CH_2CH(CH_3)_2]_2}{NHCH_2CH_2CH(CH_3)_2}$. Neutrale, zähe Flüssigkeit, welche bei 260° siedet.

Tetramylharnstoff (25), $CON_2[CH_2CH_2CH(CH_3)_2]_4$, entsteht aus Chlorkohlensäureäthyläther und Diamylamin und bildet ein dickflüssiges, unangenehm riechendes Oel. Schmp. 240—241°.

Hexylharnstoff (27), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCH(CH_3)CH_2CH_2CH_3}{NH_2}$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, welche bei 127° schmelzen.

Allylharnstoff, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_3H_5}{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyansäureallyläther (28), aus cyansaurem Kali und schwefelsaurem Allylamin (30), durch Entschweflung von Allylthioharnstoff oder Allylthioparabansäure (29) mit salpetersaurem Silber. Er bildet dünne Nadeln, welche bei 85° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform fast unlöslich.

Das salpetersaure Salz, $C_4H_8N_2O \cdot HNO_3$, bildet durch Wasser zersetzliche Nadeln.

Diallylharnstoff, Sinapolin, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_3H_5}{NHC_3H_5}$. Derselbe entsteht durch Erwärmen von Cyansäureallyläther (28) mit Wasser und daher auch beim Kochen von Senföl mit Baryt (31) oder Bleioxyd (32), wobei zunächst die Entstehung desselben Aethers anzunehmen ist. $CSNC_3H_5 + PbO = PbS + CONC_3H_5$.

Glänzende Krystallblättchen, welche bei 100° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit trockener Salzsäure bildet der Harnstoff eine durch Wasser zersetzbare Verbindung.

Harnstoffderivate mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen.

Aethylenharnstoff (33), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCONH_2}{NHCONH_2}$, aus cyansaurem Silber und salzsaurem Aethylendiamin dargestellt, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 192° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Er liefert mit Säuren keine Salze, giebt jedoch mit Platin und Goldchlorid Doppelsalze.

Platinverbindung, $(C_4H_{10}N_4O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in dunkelorangegelben, quadratischen Prismen.

Goldverbindung, $C_4H_{10}N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet goldgelbe Schuppen.

α-Diäthyläthylenharnstoff (33), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)CONH_2}{N(C_2H_5)CONH_2}$, aus bromwasserstoffsaurem Aethylendiäthylamin und cyansaurem Silber erhalten, krystallisirt in farblosen, abgeplatteten Nadeln, welche bei 124° unter Zersetzung schmelzen. Giebt ein Platindoppelsalz.

β-Diäthyläthylenharnstoff (33), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCONHC_2H_5}{NHCONHC_2H_5}$, aus Aethylendiamin und Cyansäureäthyläther erhalten, bildet kleine, verfilzte, bei 201° schmelzende Nadeln. Bildet kein Platindoppelsalz.

Brompropylenharnstoff (30), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}{>}C_3H_5Br$, wird aus seinem Brom-

hydrat, dessen Entstehung bei Brompropylharnstoff erwähnt wurde, durch Kali abgeschieden und krystallisirt in seideglänzenden, bei 120° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, unlöslich in Aether. Er bildet leicht Salze.

Salzsaures Salz, $C_4H_7BrN_2O \cdot HCl$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 143° schmelzenden Nadeln.

Platindoppelsalz, $(C_4H_7BrN_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_4H_7BrN_2O \cdot HBr$, krystallisirt in grossen, rhombischen Säulen. Schmp. 158°.

Harnstoffderivate der Aldehyde entstehen unter Wasseraustritt durch Vereinigung von einem oder mehreren Mol. Harnstoff mit einem oder mehreren Mol. eines Aldehydes. Indifferente Körper. Durch Erwärmen mit Säuren zerfallen dieselben in ihre Componenten. Die Polyureïde sind meist amorphe Substanzen.

Aethylidenharnstoff, $CO{<}^{NH}_{NH}{>}CH \cdot CH_3$, bildet sich beim längeren Stehen einer Lösung von Harnstoff in Alkohol, welcher mit dem gleichen Vol. Acetaldehyd versetzt ist. Kleine weisse Nadeln, welche bei 154° schmelzen und sich bei 160° zersetzen. Beim stärkeren Erhitzen wird unter Ammoniakentwicklung Oxytrialdin und Ammelid (?) gebildet. Durch Behandlung von Harnstoff mit Dichloraldehyd entsteht der entsprechende Dichloräthylidenharnstoff, welcher weisse Nadeln bildet.

Chloralharnstoff. Chloral liefert mit Harnstoff zwei Verbindungen, welche ohne Wasseraustritt entstehen. Bei Ueberschuss von Harnstoff entsteht

$CO(NH_2)_2 \cdot CCl_3COH$, Schuppen oder rhombische Krystalle, welche bei 150° unter Zersetzung schmelzen. Bei Ueberschuss von Chloral entsteht

$CO(NH_2)_2 \cdot (CCl_3COH)_2$, bei 190° schmelzende Tafeln. Beide Verbindungen werden durch Alkalien zersetzt. Durch Einwirkung von Harnstoff auf Chloralcyanhydrat (35b) ist eine Verbindung $C_3H_5Cl_2N_3O$ dargestellt worden, welche ein Guanidinderivat zu sein scheint.

Oenanthoureïde (34). Durch Einwirkung von Oenanthol auf Harnstoff sind vier Oenanthoureïde dargestellt worden.

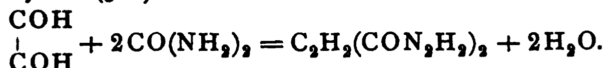
Oenanthodiureïd, $(CON_2H_3)_2C_7H_{14}$, krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 166° unter Zersetzung schmelzen.

Diönanthotriureïd, $(CON_2H_3)_3 \cdot (C_7H_{14})_2$, weisses Krystallpulver, bei 162° unter Zersetzung schmelzend.

Triönanthotetraureïd und Pentönanthohexureïd sind amorphe, unter Zersetzung schmelzende Körper.

Acroleïn und Harnstoff. Durch Einwirkung von Acroleïn auf eine alkoholische Lösung von Harnstoff entsteht Acroleïnharnstoff (101), $CO(NH)_2 \cdot C_3H_4$, ein weisses, amorphes Pulver. Bei Anwendung von wässerigem Harnstoff wird krystallinisches Acryldiureïd (102), $(CON_2H_3)_2 \cdot C_3H_4$, erhalten.

Acetylenharnstoff, $C_2H_2(CON_2H_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Glyoxal (36a)



$$\begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + 2CO(NH_2)_2 = C_2H_2(CON_2H_2)_2 + 2H_2O.$$

und durch Erhitzen von Trichlormilchsäure (38) mit Harnstoff und Wasser. Je nach der Darstellung wird der Acetylenharnstoff in einer gelben oder weissen Modifikation erhalten. Wird eine Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff

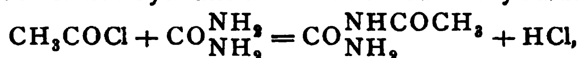
in 3 Thln. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, so scheiden sich weisse (36a) Krystalle ab, während die Mutterlauge gelbe (37) liefert. Beim Erwärmen einer Lösung von Glyoxal und Harnstoff mit Blausäure (36b) werden ebenfalls zuerst weisse, dann aus der Mutterlauge gelbe Nadeln abgeschieden. Erhitzt man dagegen Harnstoff mit Glyoxal auf 100°, so bleibt beim Behandeln des Produktes mit Wasser nur die gelbe Modifikation (36a) zurück.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird die gelbe in die weisse Modifikation (37) umgewandelt.

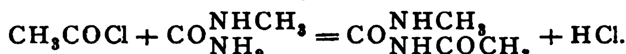
Der weisse Acetylenharnstofl (36a) krystallisirt in langen Nadeln. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er wenig löslich. 3 Thl. sind in 1000 Thln. Wasser von 15° löslich. Viel leichter löst er sich in kochendem Wasser. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd entsteht in der wässerigen Lösung ein weisser Niederschlag.

Harnstoffderivate einbasischer Säuren.

Die Monosubstitutionsprodukte entstehen allgemein durch Einwirkung von Säurechloridcn oder Säureanhydriden auf Harnstoff oder Alkylharnstoffe.



$$CH_3COCl + CO{NH_2 \atop NH_2} = CO{NHCOCH_3 \atop NH_2} + HCl,$$

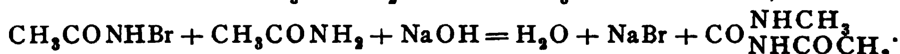


$$CH_3COCl + CO{NHCH_3 \atop NH_2} = CO{NHCH_3 \atop NHCOCH_3} + HCl.$$

Die letzteren Verbindungen entstehen auch durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 2 Mol. eines Säureamids bei Gegenwart von Alkalien. Es wird bei dieser Reaction zuerst ein Bromsäureamid gebildet, welches sich dann mit dem zweiten Mol. Säureamid unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu einem substituirten Harnstoff vereinigt z. B.

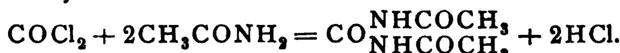


$$CH_3CONH_2 + 2Br = CH_3CONHBr + HBr,$$



$$CH_3CONHBr + CH_3CONH_2 + NaOH = H_2O + NaBr + CO{NHCH_3 \atop NHCOCH_3}.$$

Harnstoffderivate mit mehreren Säureradikalen lassen sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Säureamide darstellen z. B.



$$COCl_2 + 2CH_3CONH_2 = CO{NHCOCH_3 \atop NHCOCH_3} + 2HCl.$$

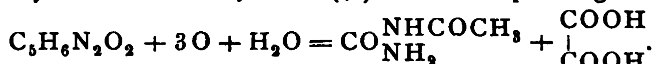
Die Abkömmlinge des Harnstoffes mit Säureradikalen bilden keine Salze. Sie sind meist fest und nicht unzersetzt flüchtig.

Formylharnstoff (39), $CO{NHCOH \atop NH_2}$, entsteht beim Kochen von Ameisensäurehydrat mit Harnstoft und bildet kleine, bei 159° schmelzende Krystalle. In Wasser leicht, jedoch unter baldiger Zersetzung löslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Blausäure und Cyanursäure.

Acetylharnstoff, $CO{NHCOCH_3 \atop NH_2}$. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid (40) auf Harnstoff, durch Behandlung von Kupfercyanamid (42) mit Acetylchlorid,

$$CNNHCu(OH) + 2CH_3COCl + H_2O = CO{NHCOCH_3 \atop NH_2} + CuCl_2 + CH_3COOH$$

und durch Oxydation von Methyluracil (42) mit Kaliumpermanganat,



$$C_5H_6N_2O_2 + 3O + H_2O = CO{NHCOCH_3 \atop NH_2} + {COOH \atop COOH}.$$

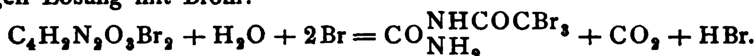
Er krystallisirt in Nadeln, welche bei 214° schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Alkohol.

Chloracetylharnstoff (43), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_2Cl}{NH_2}$. Feine Nadeln, welche bei 160° unter Zersetzung sublimiren. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol.

Trichloracetylharnstoff (44), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCCl_3}{NH_2}$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 150° unter partieller Zersetzung schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem.

Bromacetylharnstoff (45), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_2Br}{NH_2}$, entsteht aus Bromacetylbromid und Harnstoff. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, jedoch unter Zersetzung löslich. Alkalien zersetzen ihn leicht. Durch alkoholisches Ammoniak wird er in Diglycolsäureamid oder in Hydantoïn übergeführt.

Tribromacetylharnstoff (45), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCBr_3}{NH_2}$, bildet sich bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure oder beim Stehen ihrer wässrigen Lösung mit Brom:



$$C_4H_2N_2O_3Br_2 + H_2O + 2Br = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCBr_3}{NH_2} + CO_2 + HBr.$$

Er krystallisirt in Nadeln, welche bei 148° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser, noch leichter mit Alkalien, wird er unter Wasseraufnahme in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform zersetzt. Durch Ammoniak wird Biuret und Bromoform gebildet.

Methylacetylharnstoff (46), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_3}{NHCH_3}$. Der Harnstoff entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Brom und Kalilauge auf 2 Mol. Acetamid oder durch Erwärmen molekularer Mengen Bromacetamid und Acetamid mit Natronlauge.

Zur Darstellung werden 10 Thle. Acetamid (nicht über 100 Grm.) in 13·5 Thln. Brom gelöst. Zu der in kaltem Wasser stehenden Lösung wird in kleinen Portionen eine 10proc. Natron- oder Kalilauge gesetzt, bis sie eine gelbe Farbe angenommen hat. Man erwärmt jetzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und setzt solange Alkali hinzu, bis die wieder gelb gewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr röthet. Die farblose Lösung wird, wenn nöthig, auf dem Wasserbade verdunstet, und die ausgeschiedenen Krystalle zur Reinigung nochmals in siedendem Wasser gelöst.

Die Verbindung bildet grosse, monokline Prismen, welche bei 180° schmelzen. In kaltem Wasser mässig, in heissem ohne Zersetzung reichlich löslich; in Alkohol und Aether weniger löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder beim Kochen mit Alkalien entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin. Bei der trockenen Destillation entstehen im Wesentlichen Acetamid, Methylacetamid, Methylcyanat, Dimethylcyanursäure und Trimethylcyanurat. Conc. Schwefelsäure liefert Kohlensäure, Essigsäure, Methylamin und Methandisulfosäure. Durch Kochen mit conc. Salzsäure oder Salpetersäure entsteht Essigsäure und Methylharnstoff.

Aethylacetylharnstoff (8), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_3}{NHC_2H_5}$, aus Aethylharnstoff und Chloracetyl entstehend, krystallisirt aus Aether in dicken, bei 120° schmelzenden Säulen.

Diacetylharnstoff, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_3}{NHCOCH_3}$, entsteht neben Methylchlorid, Acetonitril, Kohlensäure u. s. w. durch Erhitzen von Acetamid mit Chlorkohlenoxyd.

Er krystallisirt aus heissem Alkohol in nadelförmigen Krystallen. Wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich.

Aethylpropionylharnstoff (48), $CO{NH(C_3H_5O) \atop NHC_2H_5}$, krystallisirt in feinen, bei 100° schmelzenden Nadeln. In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Butyrylharnstoff, $CO{NH(C_4H_7O) \atop NH_2}$. Bei 176° schmelzende Blättchen.

Isopropylisobutyrylharnstoff (48), $CO{NH(C_4H_7O) \atop NHC_3H_7}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Tafeln. Schmp. 86°.

Propylbutyrylharnstoff (48), $CO{NH(C_4H_7O) \atop NHC_3H_7}$. Farblose Blättchen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmp. 99°.

Isovalerylharnstoff (49), $CO{NH(C_5H_9O) \atop NH_2}$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 191° schmelzen.

Isobutylvalerylharnstoff (48), $CO{NH(C_5H_9O) \atop NHC_4H_9}$, bildet farblose, atlasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 102°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Amylnormalcaproylharnstoff (48), $CO{NH(C_6H_{11}O) \atop NHC_5H_{11}}$. Farblose, fettartig anzufühlende Blättchen, welche bei 97° schmelzen. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Isoamylnormalcaproylharnstoff (48), $CO{NH(C_6H_{11}O) \atop NHC_5H_{11}}$, von dem vorigen nur durch den Schmp., 94°, verschieden.

Hexylönanthylharnstoff (48), $CO{NH(C_7H_{13}O) \atop NHC_6H_{13}}$. Perlmutterglänzende Blätter von fettartiger Beschaffenheit. Schmp. 97°. In Wasser nicht, in Alkohol schwierig löslich.

Heptyloctylharnstoff (48, 50), $CO{NH(C_8H_{15}O) \atop NHC_7H_{15}}$. Fettglänzende Blättchen vom Schmp. 101—102°.

Octylnonoxylharnstoff (48), $CO{NH(C_9H_{17}O) \atop NHC_8H_{17}}$. Schmp. 97°.

Nonyldecoxylharnstoff (48), $CO{NH(C_{10}H_{19}O) \atop NHC_9H_{19}}$. Weisse, fettglänzende bei 101° schmelzende Blättchen.

Tridecylmyristylharnstoff (51), $CO{NH(C_{14}H_{27}O) \atop NHC_{13}H_{17}}$. Schön krystallisirende Substanz, welche bei 103° schmilzt. In Wasser fast unlöslich, löslich in Aether.

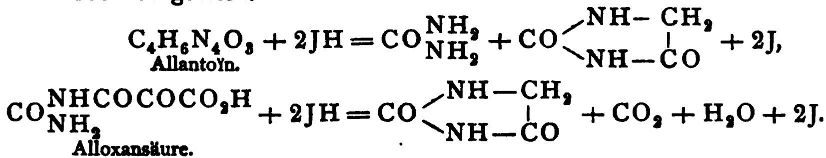
Septdecylstearylharnstoff (48), $CO{NH(C_{18}H_{35}O) \atop NHC_{17}H_{35}}$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Selbst in siedendem Alkohol schwer löslich.

Cyanacetylharnstoff (52), $CO{NHCOCH_2CN \atop NH_2}$, aus Cyanacetylchlorid und Harnstoff entstehend, ist krystallinisch und schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung. Wenig in Alkohol und Wasser löslich. Aus Cyanacetyl und Dimethylharnstoff entsteht der ebenfalls krystallinische Cyanacetyldimethylharnstoff, $CO{NCH_3COCH_2CN \atop NHCH_3}$.

Chlorcrotonylharnstoff (53), $CO{NH(C_4H_5ClO) \atop NH_2}$, aus Butylchloralcyanhydrat und Harnstoff dargestellt, schmilzt bei 216° unter Zersetzung.

Harnstoffderivate der Oxysäuren.

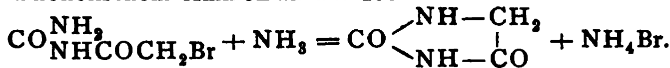
Glycolylharnstoff, Hydantoïn (45, 54), $CO\langle{NH-CH_2 \atop NH-CO}\rangle$, wurde zuerst durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Allantoïn und Alloxansäure bei 100° dargestellt.



$$\underset{\text{Allantoïn.}}{C_4H_6N_4O_3} + 2JH = CO{NH_2 \atop NH_2} + CO\langle{NH-CH_2 \atop NH-CO} + 2J,$$

$$\underset{\text{Alloxansäure.}}{CO{NHCOCOCO_2H \atop NH_2}} + 2JH = CO\langle{NH-CH_2 \atop NH-CO} + CO_2 + H_2O + 2J.$$

Entsteht ausserdem durch Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 100°.



$$CO{NH_2 \atop NHCOCH_2Br} + NH_3 = CO\langle{NH-CH_2 \atop NH-CO} + NH_4Br.$$

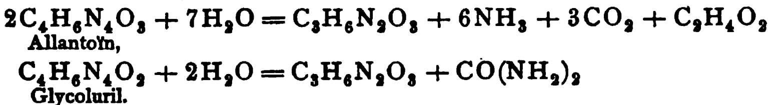
Er bildet farblose, undeutlich ausgebildete Krystalle, welche bei 216° schmelzen. In kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem leicht löslich. Hydantoïnsilber, $C_3H_3N_2O_2Ag + H_2O$, aus Hydantoïn mit salpetersaurem Silber und Ammoniak entstehend, bildet ein weisses Pulver. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Hydantoïn unter Wasseraufnahme in

Hydantoïnsäure, $CO{NHCH_2COOH \atop NH_2}$, über. Dieselbe entsteht ausserdem durch Kochen von Allantoïn (45) und Glycoluril (56) mit Barytwasser, im ersten Falle neben Oxalsäure, im zweiten neben Harnstoff.

$$\underset{\text{Allantoïn,}}{2C_4H_6N_4O_3} + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_4O_2$$

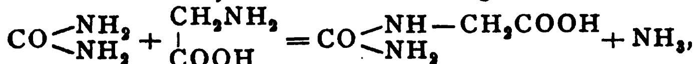
$$\underset{\text{Glycoluril.}}{C_4H_6N_4O_2} + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$$

Ferner durch Kochen einer Lösung von Glycocoll und Harnstoff mit Barytwasser (55), durch Erhitzen von Glycocoll mit überschüssigem Harnstoff auf 120—125°



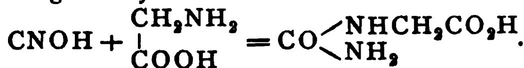
$$CO\langle{NH_2 \atop NH_2} + {CH_2NH_2 \atop COOH} = CO\langle{NH-CH_2COOH \atop NH_2} + NH_3,$$

und durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf schwefelsaures Glycocoll:



$$CNOH + {CH_2NH_2 \atop COOH} = CO\langle{NHCH_2CO_2H \atop NH_2}.$$

Die Hydantoïnsäure krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen (66). In kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in heissem, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° zerfällt sie in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak (65).



Ammoniumsalz (66), $C_3H_5N_2O_3 \cdot NH_4 + 2H_2O$. Grosse, augitartige Krystalle, welche an der Luft Ammoniak verlieren.

Kaliumsalz (66), $C_3H_5N_2O_3K$. Undeutliche Krystalle.

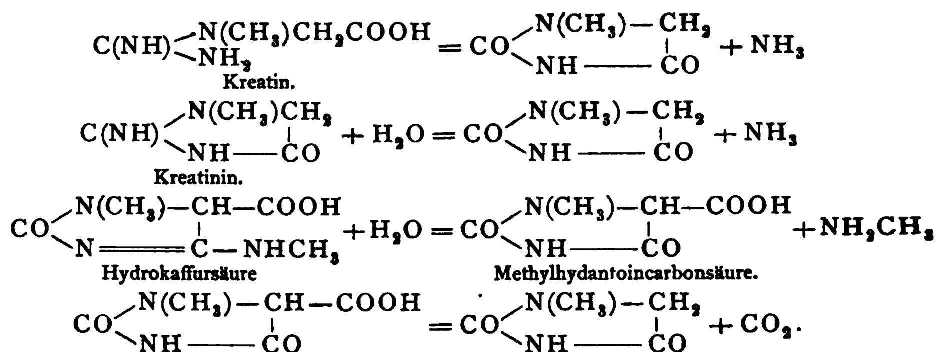
Natriumsalz (66), $C_3H_5N_2O_3Na + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Bariumsalz (66), in Wasser leicht lösliche, unkrystallinische Masse.

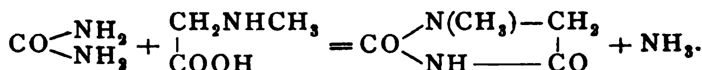
Bleisalz (66), $(C_3H_5N_2O_3)_2Pb + H_2O$. Seideglänzende Nadelchen. Leicht löslich in Wasser.

Silbersalz. Krystallisirt in Blättchen.

Methylhydantoïn, $CO\langle{N(CH_3)-CH_2 \atop NH-CO}$. Dasselbe entsteht aus Kreatin (67), Kreatinin (67) und Hydrokaffursäure (68) durch Erhitzen mit Barytwasser, in ersterem Falle neben Sarkosin und Harnstoff



Es bildet sich ferner durch Reduction von Methylallantoïn (69) mit Jodwasserstoffsäure (analog dem Hydantoïn aus Allantoïn), beim Einleiten von Chlorcyan (70) in geschmolzenes Sarkosin und beim Zusammenschmelzen von Sarkosin (72) mit Harnstoff.



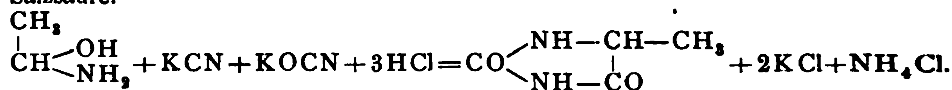
Farblose Tafeln oder Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt wird zu 145° (67, 69) und 156° (71) angegeben. Unzersetzt flüchtig.

Silbersalz, $C_4H_5N_2O_2Ag$. In Wasser schwer lösliche Blättchen.

Methylhydantoinsäure, $CO<^{N(CH_3)-CH_2-COOH}_{NH_2}$, entsteht durch zweitägiges Erwärmen einer Lösung von Sarkosin (55) mit cyansaurem Ammoniak auf 40°, durch Erwärmen von Sarkosin (80) mit cyansaurem Kalium und Schwefelsäure, durch Kochen von Sarkosin (55) und Harnstoff mit Barytwasser. Farblose Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, ebenfalls löslich in Wasser- oder Alkohol-haltigem Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Kochen der concentrirten Lösung tritt Zersetzung unter Bildung von Methylhydantoïn ein; die Bildung desselben erfolgt noch leichter beim Kochen mit kohlensaurem Blei. Das Bariumsalz und Kupfersalz sind nicht krystallinisch.

Aethylhydantoïn (81), $CO<^{N(C_2H_5)-CH_2}_{NH\text{———}CO}$, durch Erhitzen von Aethylglycocoll mit Harnstoff entstehend, bildet grosse, rhombische Säulen, welche gegen 100° schmelzen, und unzersetzt sublimirbar sind. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Lactylharnstoff (61, 62), $CO<^{NH-CH-CH_3}_{CH-CO}$ $+ H_2O$, bildet sich beim längeren Stehen von Aldehydammoniak, Cyankalium, cyansaurem Kalium und Salzsäure.



Er krystallisirt in Prismen, deren Schmelzpunkt zu 140° (62) und 145° angegeben wird. In Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in Aether. Beim Kochen mit Barytwasser bildet er Lacturaminsäure. Silbersalz, $C_4H_5N_2O_2Ag$, ist ein in Wasser unlösliches Pulver.

Lacturaminsäure, Lactursäure, $CO<^{NHCH(CH_3)-COOH}_{NH_2}$, deren

Entstehung aus Lactylharnstoff (61) schon erwähnt wurde, bildet sich auch beim Verdunsten der Lösungen von schwefelsaurem Alanin und cyansaurem Kalium. Kleine, rhombische Prismen, welche bei 155° schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Erhitzen auf 140° bildet sich Lactylharnstoff.

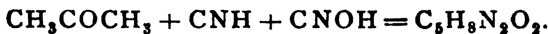
Bariumsalz (61), $(C_4H_7N_2O_3)_2Ba + H_2O$, ist amorph, in Wasser leicht löslich.

Bleisalz (63), $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$. Farblose Krusten.

Kupfersalz (63). Smaragdgrüne, amorphe Masse.

Silbersalz (36), $C_4H_7N_2O_3Ag$, krystallisirt in Nadeln.

Acetonylharnstoff, α-Oxyisobutylharnstoff (64), $CO\begin{matrix}\diagup NH-C(CH_3)_2 \\ \diagdown NH-CO \quad\;\;\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von cyansäurehaltigem Cyankalium auf Aceton bei Gegenwart von Salzsäure.



$$CH_3COCH_3 + CNH + CNOH = C_5H_8N_2O_2.$$

Zur Darstellung wird das Cyankalium mit Aceton überschichtet und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nachdem die Reaction beendet, wird die von dem Festen abgegossene Flüssigkeit etwas eingedampft, der Harnstoff der ausgeschiedenen Krystallmasse mit Aether entzogen, und das nach dem Verdunsten des Aethers Zurückbleibende zuerst durch Pressen zwischen Papier, dann mit Sand gemengt durch Sublimation gereinigt.

Er krystallisirt in grossen, glasglänzenden Prismen, schmilzt bei 175° und sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur. In Wassser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° entsteht Ammoniak, Kohlensäure und α-Amidoisobuttersäure.

Silbersalz, $O_5H_7N_2O_2Ag$, durch Erwärmen der wässrigen Lösung des Harnstoffs mit Silberoxyd erhalten, ist ein weisses Krystallpulver.

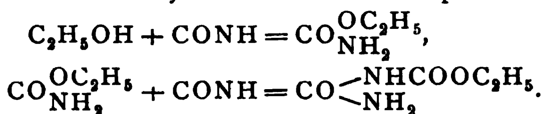
Acetonylharnstoff-Silbernitrat, $C_5H_8N_2O_2 + AgNO_3$, krystallisirt in grossen Prismen.

Acetonuraminsäure, α-Uramidoisobuttersäure (64), $CO\begin{matrix}\diagup NH-C(CH_3)_2-COOH \\ \diagdown NH_2 \qquad\qquad\qquad\quad\end{matrix}$. Das Bariumsalz derselben entsteht beim Kochen des Acetonylharnstoffs mit Barytwasser; durch Zersetzung mit Säuren wird jedoch der Harnstoff aus demselben regenerirt. Die freie Säure wird durch Eindampfen einer Lösung von schwefelsaurer α-Amidoisobuttersäure mit cyansaurem Kalium dargestellt. Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 160° unter Wasserabgabe. Beim längeren Erhitzen auf 130—140° wird sie in Acetonylharnstoff umgewandelt.

Silbersalz, $C_5H_9N_2O_3Ag$, krystallisirt in Nadeln.

Harnstoffderivate der Kohlensäure.

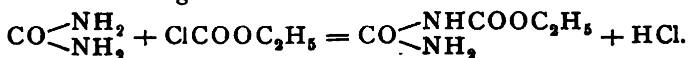
Allophansäure, $CO\begin{matrix}\diagup NHCOOH \\ \diagdown NH_2 \qquad\end{matrix}$. Die Säure ist in freiem Zustande ebenso wenig existenzfähig als die Carbaminsäure. Sie zerfällt bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Harnstoff und Kohlensäure. Die Aether der Allophansäure sind beständig. Sie entstehen 1. beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein- oder mehrwerthige Alkohole. Die Reaction erfolgt in zwei Phasen; zuerst entsteht durch Addition eines Mol. Cyansäure zum Alkohol ein Carbaminsäureäther, welcher sich mit einem zweiten Mol. Cyansäure zu einem Allophansäureäther verbindet.



$$C_2H_5OH + CONH = CO\begin{matrix}OC_2H_5 \\ NH_2\end{matrix},$$

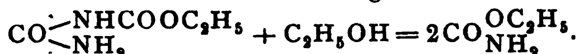
$$CO\begin{matrix}OC_2H_5 \\ NH_2\end{matrix} + CONH = CO\begin{matrix}\diagup NHCOOC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \qquad\quad\end{matrix}.$$

2. Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Chlorkohlensäureäther.



$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + ClCOOC_2H_5 = CO\begin{matrix}\diagup NHCOOC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \qquad\quad\end{matrix} + HCl.$$

Die Aether sind feste Körper, welche beim Erhitzen theils unzersetzt sublimiren, theils in Alkohol und Cyansäure zerfallen. Beim Erhitzen mit Alkoholen auf 160° werden sie in Carbaminsäureäther umgewandelt.



$$CO{<}^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2} + C_2H_5OH = 2CO^{OC_2H_5}_{NH_2}.$$

Durch Alkalien werden die Aether unter Bildung von allophansauren Salzen zerlegt, oder zerfallen in Kohlensäure und Harnstoff. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Biuret.

Salze (82). Kaliumsalz, $C_2H_3N_2O_2K$, krystallisirt in Blättchen, welche dem chlorsauren Kalium ähnlich sind.

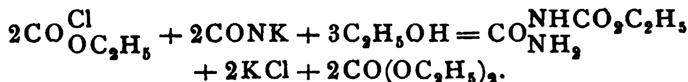
Natriumsalz, durch Zersetzung des Bariumsalzes mit schwefelsaurem Natron erhalten, bildet kleine Krystalle oder eine amorphe Masse. Die Lösung zersetzt sich schon bei 40°.

Bariumsalz, $(C_2H_3N_2O_2)_2Ba$, scheidet sich beim Kochen von Allophansäureäthyläther mit Barythydrat und Wasser krystallinisch ab. In Wasser schwierig löslich; die Lösung wird beim Erwärmen bereits unter 100° zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure, kohlensaurem Barium und Harnstoff.

Calciumsalz ist ebenfalls krystallinisch.

Aether. Methyläther (83), $CO^{NHCO_2CH_3}_{NH_2}$. Farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Aethyläther, $CO^{NHCO_2C_2H_5}_{NH_2}$, entsteht aus Alkohol und Cyansäure, durch Erhitzen von Chlorkohlensäureäther (84) mit Harnstoff, durch Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol und Chloressigsäureäther (86) oder Chlorameisensäureäther (87).



$$2CO^{Cl}_{OC_2H_5} + 2CONK + 3C_2H_5OH = CO^{NHCO_2C_2H_5}_{NH_2} + 2KCl + 2CO(OC_2H_5)_2.$$

Durch Erhitzen von Oxalsäurediäthyläther (85) mit Harnstoff auf 125°:



$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2CO^{NH_2}_{NH_2} = CO^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2} + \begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Zur Darstellung (88) kocht man 50 Grm. Kaliumcyanat mit 300 Cbcm. Alkohol, welchem Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt ist, mehrere Tage am Rückflusskühler.

Der Aether krystallisirt in Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 190—191° (88) und 187—188° (87) angegeben wird. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, sehr wenig löslich in kaltem Aether.

Propyläther (89), $CO^{NHCO_2C_3H_7}_{NH_2}$, krystallisirt in Blättchen, welche bei 150—160° schmelzen.

Isoamyläther (90), $CO^{NHCO_2C_5H_{11}}_{CH_2}$, zuerst aus Cyansäure und Amylalkohol dargestellt, entsteht auch neben dem entsprechenden Carbaminsäureäther, beim Erhitzen von Amylalkohol mit Harnstoff. Weisse Schuppen, welche bei 162° schmelzen.

Glycoläther (91), $CO^{NHCOOC_2H_4OH}_{NH_2}$, beim Einleiten von Cyansäure in Glycol entstehend, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern, welche bei 160° schmelzen. In Wasser und Alkohol löslich.

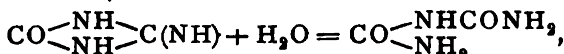
Glycerinäther (91), $CO^{NHCOOC_3H_5(OH)_2}_{NH_2}$, analog dem vorigen aus Glycerin dargestellt, setzt sich aus Alkohol in kleinen, krystallinischen Warzen ab. Schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer gelatinösen Masse. In Wasser und siedendem Alkohol reichlich löslich.

Allophansäureamid, Biuret, $CO\begin{smallmatrix}NHCONH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + H_2O$. Dasselbe wurde zuerst durch Erhitzen von Harnstoff (92) auf 150—170° dargestellt,



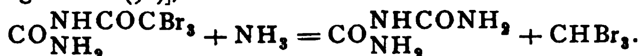
$$2CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} = CO\begin{smallmatrix}NHCONH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + NH_3,$$

und später durch Erhitzen von Allophansäureäther (90, 93) mit Ammoniak erhalten. Es entsteht ausserdem beim Erwärmen von Amidodicyansäure (94) mit verdünnter Schwefelsäure,



$$CO{<}\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}{>}C(NH) + H_2O = CO{<}\begin{smallmatrix}NHCONH_2\\NH_2\end{smallmatrix},$$

durch Einwirkung von Ammoniak auf Tribromacetylharnstoff (45) [ursprünglich für Isobiuret gehalten (90)],



$$CO\begin{smallmatrix}NHCOCBr_3\\NH_2\end{smallmatrix} + NH_3 = CO\begin{smallmatrix}NHCONH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + CHBr_3.$$

und in geringen Mengen beim Einleiten von Cyansäure (95) in geschmolzenen Harnstoff.

Zur Darstellung (90) erhitzt man Harnstoff auf 150—170° bis eine Probe in Folge von Cyanursäurebildung sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und das auskrystallisirende Biuret durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak vollkommen rein erhalten. Durch Einwirkung von Chlor oder Phosphorpentachlorid (96) auf Harnstoff wird die Ausbeute gesteigert.

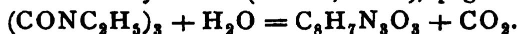
Biuret krystallisirt in langen, schneeweissen Nadeln. Es schmilzt bei 190° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 0° in 80·25 Thln., bei 15° in 64·93 Thln. Wasser. Bei 106°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, löst sich 1 Thl. in 22·2 Wasser. 2 Mol. Biuret verbinden sich bei 100° mit 1 Mol. Salzsäure, welche jedoch dem Produkte durch Wasser wieder entzogen wird. Wird Biuret bei 150—170° im Salzsäurestrome erhitzt, so entstehen Cyansäure, Harnstoff, Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure. Zur Prüfung auf Biuret versetzt man die Lösung mit Natronlauge und dann mit schwefelsaurem Kupfer; es entsteht eine zwiebel- bis carmoisinrothe Färbung, welche auf Zusatz von mehr Kupfersalz dunkel violett wird.

Silberverbindung, $C_2H_3N_3O_2Ag_2$, ist ein weisser, sich rasch am Lichte zersetzender Niederschlag.

Cyanursaures Biuret, $C_2H_5N_3O_2(CONH)_3$, wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Biurets aus Harnstoff erhalten und krystallisirt in Nadeln.

Hydroxylbiuret (1), $C_2H_5N_3O_3$. Zu seiner Darstellung wird eine wässrige Lösung von cyansaurem Kali langsam unter Abkühlung zu einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Hydroxylamin gesetzt, die vom Salpeter filtrirte Lösung mit Aether versetzt, abermals filtrirt und die ätherische Lösung verdunstet. Kleine, vierseitige Prismen, welche bei 134° unter Zersetzuug schmelzen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie FEHLING'sche Lösung. Beim Behandeln mit Salzsäure wird Hydroxylharnstoff gebildet.

Triäthylbiuret, $CO\begin{smallmatrix}N(C_2H_5)CONHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{smallmatrix}$, entsteht beim Kochen von Cyanursäureäthyläther mit Barytwasser (NENCKI, Ber. 9, pag. 1011).



$$(CONC_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_7N_3O_3 + CO_2.$$

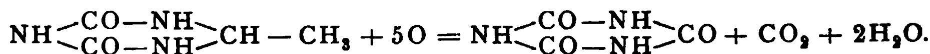
Dickes Oel, welches bei der Destillation in Cyansäureäthyläther und Diäthylharnstoff zerfällt.

Aethylidenbiuret, Trigensäure (98, 99), $NH{<}\begin{smallmatrix}CONH\\CONH\end{smallmatrix}{>}CH—CH_3$, entsteht durch Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd:



$$3(CONH) + C_2H_4O = C_4H_7N_3O_2 + CO_2.$$

Krystallisirt in kleinen Prismen, in Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak entwickelt. Bei der trockenen Destillation wird neben Ammoniak, resp. carbaminsaurem Ammoniak eine kleine Menge Collidin gebildet. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder besser Brom und Wasser wird die Trigensäure in Cyanursäure und Kohlensäure umgewandelt.



$$NH\begin{matrix}\diagup CO-NH\diagdown \\ \diagdown CO-NH\diagup\end{matrix}CH-CH_3+5O=NH\begin{matrix}\diagup CO-NH\diagdown \\ \diagdown CO-NH\diagup\end{matrix}CO+CO_2+2H_2O.$$

Trigensaures Silber, $C_4H_8N_3O_3Ag$, ist ein pulveriger Niederschlag.

Carbonyldiharnstoff, Diallophansäureamid (100), $CO\begin{matrix}NHCONH_2\\NHCONH_2\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkuug von Chlorkohlenoxyd auf Harnstoff bei 100° und durch Erhitzen von Chlorkohlenoxyd mit Oxamid auf 170—175°, in letzterem Falle neben Kohlenoxyd:



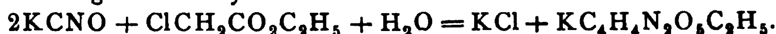
$$COCl_2+2\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}=CO\begin{matrix}NHCONH_2\\NHCONH_2\end{matrix}+2HCl+2CO.$$

Er bildet ein weisses, voluminöses, krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser und siedendem Alkohol wenig, leicht in siedendem Wasser löslich, unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen, mit Ausnahme von Quecksilberoxyd. Durch Kochen mit Alkalien wird er in Ammoniak und Cyanursäure verwandelt. Durch Fällen seiner heissen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht die Verbindung $C_3H_6N_4O_3HgO$ als weisses, krystallinisches Pulver.

Carbonyldibiuret (100), $CO\begin{matrix}NHCONHCONH_2\\NHCONHCONH_2\end{matrix}$, bildet sich durch Erhitzen von Biuret mit überschüssigem Chlorkohlenoxyd auf 60°. Lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, unlöslich in Alkohol, Aether etc., dagegen leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Beim Erhitzen zerfällt es in Kohlensäure, Ammoniak, Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt in seiner Lösung einen weissen Niederschlag, $C_5H_8N_6O_5\cdot 3HgO$.

Acetylallophansäureäthyläther (103), $CO\begin{matrix}NHCOOC_2H_5\\NHCOCH_3\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Allophansäureäther und Acetylchlorid im Rohr bei 100°. Weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 107° schmelzen. In Alkohol leicht, schwer in Benzol und Aether löslich.

Glycolylallophansäureäthyläther (104), $CO\begin{matrix}NHCOOH\\NHCH_2COOC_2H_5\end{matrix}$ (?), entsteht neben Allophansäureäther beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Monochloressigäther mit cyansaurem Kali:



$$2KCNO+ClCH_2CO_2C_2H_5+H_2O=KCl+KC_4H_4N_2O_5C_2H_5.$$

Die Säure krystallisirt in kleinen, schief rhombischen Tafeln. In der Kälte wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in der Wärme. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Cyansäuredämpfen. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Glycolsäure, Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak.

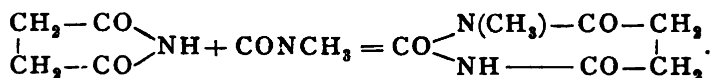
Bleisalz, $(C_6H_9N_2O_5)_2Pb$. In kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $(C_6H_9N_2O_5)_2Ba$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser.

Thioallophansäureäther (106), $CO\begin{matrix}NHCOSC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$, entsteht durch

längeres Erhitzen von Harnstoff mit Chlorthioameisensäureäther, $CO{<}^{SC_2H_5}_{Cl}$, auf 80—90° am Rückflusskühler. Perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 180° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Er zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak in Mercaptan und Biuret. Der Isoamyläther (105), $CO{<}^{NHCOSC_5H_{11}}_{NH_2}$, krystallisirt in kleinen, atlasglänzenden Nadeln, welche bei 176° schmelzen. Sein Acetylderivat, $CO{<}^{NHCOSC_5H_{11}}_{NHCOCH_3}$, bildet bei 85° schmelzende Nadeln.

Harnstoffderivate der Bernsteinsäure. Durch Addition von Cyansäureäthern zu Succinimid entstehen Produkte, welche als die Alkylderivate des bis jetzt nicht bekannten Succinylharnstoffs, $CO{<}^{NHCOCH_2}_{NHCOCH_2}$, anzusehen sind. Z. B.



$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}NH + CONCH_3 = CO{<}\begin{matrix} N(CH_3)-CO-CH_2 \\ | \\ NH \text{———} CO-CH_2 \end{matrix}.$$

Methylsuccinylharnstoff (73), $CO{<}\begin{matrix} N(CH_3)-CO-CH_2 \\ | \\ NH \text{———} CO-CH_2 \end{matrix}$, entsteht aus Methylcarbimid und Succinimid unter heftiger Reaction. Rhombische Blättchen, welche bei 147—148° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht das bei 205—207° schmelzende Methylsuccinuramid, $C_6H_{11}N_3O_3$.

Aethylsuccinylharnstoff (73), $CO{<}\begin{matrix} N(C_2H_5)-CO-CH_2 \\ | \\ NH \text{———} CO-CH_2 \end{matrix}$, durch Erwärmen von Aethylcarbimid und Succinimid auf 100° dargestellt, krystallisirt in Blättchen oder Prismen, welche bei 94—95° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Succinursäure (74), $CO{<}^{NHCOCH_2CH_2CO_2H}_{NH_2}$, durch Zusammenschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Schuppen, welche langsam erhitzt bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Beim raschen Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei 203—205°. In kaltem Wasser, in Alkohol und Aether fast unlöslich.

Aethylsuccinursäure (73), $CO{<}^{N(C_2H_5)COCH_2CH_2CO_2H}_{NH_2}$, bildet sich beim mehrstündigen Kochen einer kalten, concentrirten Lösung des Aethylsuccinylharnstoffs mit verdünnter Schwefelsäure. Lange, glänzende Nadeln, welche bei 166·5—167° schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich.

Silbersalz, $C_7H_{11}N_2O_4Ag$, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen.

Amid, $C_7H_{10}N_2O_3 \cdot NH_2$, bildet bei 195—196° schmelzende Nadeln.

Succinyldiharnstoff (75), $\begin{matrix} CH_2CONHCONH_2 \\ | \\ CH_2CONHCONH_2 \end{matrix}$, durch Erhitzen von Harnstoff mit Succinylchlorid entstehend, ist ein farbloses, in Alkohol und Aether unlösliches, in heissem Wasser fast unlösliches Pulver.

Amidosuccinursäure (76), $CO{<}^{NH-CH{<}^{CH_2CONH_2}_{COOH}}_{NH_2}$, entsteht aus Asparagin und Kaliumcyanat bei Gegenwart von Salzsäure. Krystallisirt in farblosen Prismen. In Alkohol und Aether fast unlöslich. 100 Thle. Wasser

lösen bei 23° 5·4 Thle. Sie schmilzt bei 137—138° und geht dabei unter Wasserverlust in

Malylureïd (77), $CO\begin{cases} NH-CH-CH_2CONH_2 \\ NH-\overset{|}{C}O \end{cases}$, über, eine Substanz, welche auch beim Schmelzen von Harnstoff mit Asparagin (77) gebildet wird. Glänzende, spitze Rhomboëder, welche bei 230—235° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in 4 Thln. siedenden Wassers. In Alkohol und Aether unlöslich. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht

Malylureïdsäure (77), $CO\begin{cases} NH-CH-CH_2COOH \\ NH-\overset{|}{C}O \end{cases}$, welche auch durch Erhitzen von Asparaginsäure (78) mit Harnstoff dargestellt werden kann. Farblose oder schwach gelbgefärbte Prismen, bei 215—220° unter Zersetzung schmelzend. Löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. In Alkohol fast unlöslich. Das Bariumsalz, $(C_5H_5N_2O_4)_2Ba + H_2O$, ist ein amorphes Pulver. Wird die Malylureïdsäure mit Brom bei Gegenwart von Wasser erhitzt, so entstehen im Wesentlichen drei Bromprodukte.

$C_9H_6Br_6N_4O_6$ (77). Kleine, glänzende Blättchen, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Wird durch Alkalien unter Bildung von Bromoform, Bromwasserstoff und Oxalsäure zersetzt.

$C_9H_4Br_4N_4O_5$ (77). Weisses Pulver, welches bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzt wird. Liefert mit Alkalien kein Bromoform.

$C_8H_5BrN_4O_4$ (77), krystallisirt in leichten, gelben Blättchen, welche ohne zu schmelzen bei 142° zersetzt werden. Löst sich in 15—20 Thln. Wasser von 100°. In Alkohol und Aether wenig löslich.

Trocknes Brom erzeugt die Körper:

$C_9H_6Br_2N_4O_5$ (77). Gelbe Blättchen, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

$C_4H_4Br_2N_2O_3$ (77). Harte, hexagonale Tafeln. In 10 Thln. kaltem, in 4—5 Thln. siedendem Wasser löslich. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf 150°. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird eine purpurrothe Lösung erzeugt.

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (79).

Pyruvil, $C_5H_8N_4O_3 = CO\begin{cases} NH-C(CH_3)NH-CO-NH_2 \\ NH-\overset{|}{C}O \end{cases}$. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°, wobei gleichzeitig unter Entwicklung von Kohlensäure brenztraubensaures Ammoniak gebildet wird:



$$C_3H_4O_3 + 2C_2ON_2H_4 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O.$$

Man entzieht das letztere sammt dem unzersetzten Harnstoff der Reactionsmasse durch siedenden Alkohol und krystallisirt das zurückbleibende Pyruvil aus heissem Wasser um. Farblose, glänzende, rhombische Tafeln. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen auf 155—160° verliert es Wasser und bildet ein Condensationsprodukt. Durch Kochen mit Barytwasser wird es in Harnstoff, Oxalsäure und andere Säuren gespalten. Beim Kochen mit conc. Salzsäure entsteht neben Harnstoff

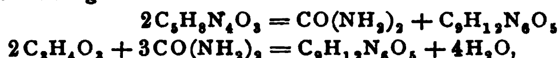
Pyruvinureïd, $CO\begin{cases} N{=\!=}C(CH_3) \\ NH-\overset{|}{C}O \end{cases}$, ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Nitropyruvinureïd, $C_4H_3N_2O_2(NO_2)$, bildet sich beim Kochen von Pyruvil mit Salpetersäure und krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättchen von süssem Geschmacke. Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in 25 Thln. Wasser von 100°. Es schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Mit Barium und Calcium bildet es gelbe, lösliche Salze; mit Silber und Blei gallertartige Verbindungen. Bei der Destillation mit Bromwasser zerfällt es in Brompikrin und Parabansäure:



$$C_4H_3N_2O_2(NO_2) + 6Br + H_2O = CNO_2Br_3 + C_3H_2N_2O_3 + 3HBr.$$

Dipyruvintriureïd, $C_9H_{12}N_6O_5$, entsteht aus Pyruvil beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°.



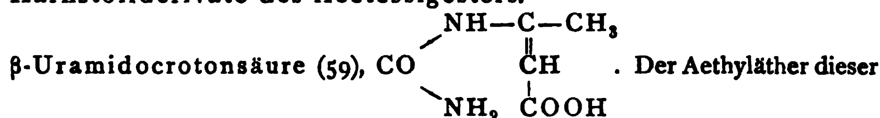
$$2C_5H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H_{12}N_6O_5$$
$$2C_3H_4O_3 + 3CO(NH_2)_2 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O,$$

Es krystallisirt in langen, feinen Nadeln. In kaltem Wasser kaum, in heissem schwer löslich. In Alkalien leicht löslich und bereits durch Kohlensäure wieder fällbar.

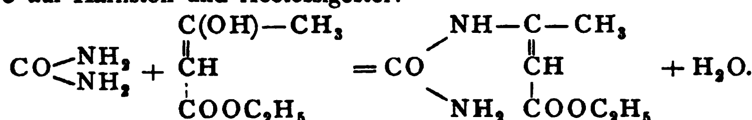
Tripyruvintetraureïd, $C_{13}H_{16}N_8O_7$, neben der Diverbindung entstehend und Tetrapyruvintetraureïd, $C_{16}H_{16}N_8O_8$, welches durch Erhitzen von Pyruvil gebildet wird, sind amorphe Körper.

Harnstoffderivate des Acetessigesters.

β-Uramidocrotonsäure (59),

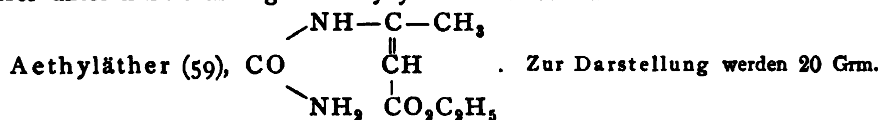


. Der Aethyläther dieser nicht im freien Zustande existenzfähigen Säure entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Harnstoff und Acetessigester:



Wird der Aether mit der äquivalenten Menge alkoholischen Natrons versetzt, so entsteht das in kleinen Nadeln krystallisirende Natriumsalz der β-Uramidocrotonsäure, $C_5H_7N_2O_7Na$, welches bei 110° ein Mol. Wasser verliert. Dasselbe wird durch Säuren, selbst durch Kohlensäure unter Abscheidung des Anhydrids der Uramidocrotonsäure, des Methyluracils zersetzt, welches durch Auflösen in Alkalien die Salze der Uramidocrotonsäure zurückbildet. Die Alkalisalze geben mit Salzen von Schwermetallen Niederschläge, welche durch Auswaschen mit Wasser unter Zurücklassung von Oxyhydraten zersetzt werden.

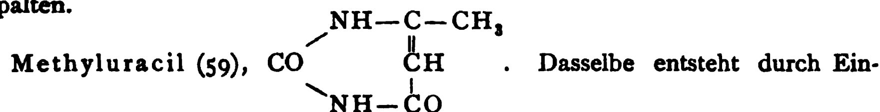
Aethyläther (59),



. Zur Darstellung werden 20 Grm. Acetessigester, 10 Grm. Harnstoff mit 40 Cbcm. Alkohol mit einigen Tropfen Salzsäure mehrere Tage in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, darauf im Vacuum über Schwefelsäure der Alkohol verdunstet, die vollkommen trockene Masse zur Lösung des Harnstoffs mit Wasser gewaschen, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

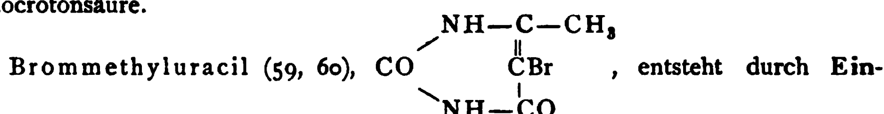
Seideglänzende Nädelchen, welche bei 165—166° unter vorherigem Erweichen schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether oder Alkohol. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird er in Kohlensäure, Aceton, Alkohol und Harnstoff gespalten.

Methyluracil (59),

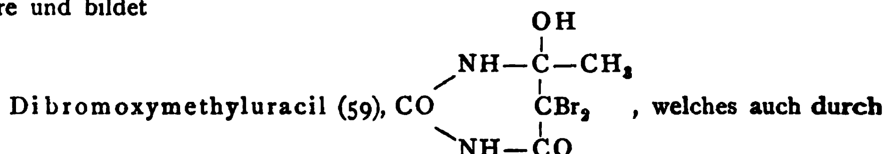


. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Säuren auf die Salze der β-Uramidocrotonsäure. Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 270—280° unter Braunfärbung, ohne zu schmelzen, zersetzt

werden. In kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter löslich, in Aether unlöslich. Durch Auflösen in Alkalien entstehen Salze der β-Uramidocrotonsäure.

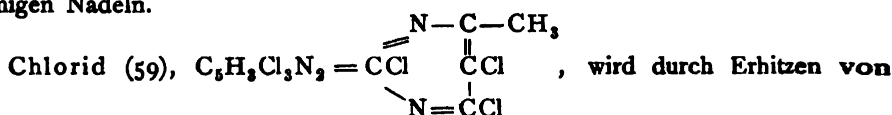


Brommethyluracil (59, 60), $CO\begin{matrix}\diagup NH-C-CH_3 \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CBr \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf fein gepulvertes Methyluracil, welches in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist. Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Prismen; oberhalb 230° wird es, ohne zu schmelzen, zersetzt. In siedendem Wasser schwer, in Alkohol sehr schwer löslich, ebenso in Aether. Aus seinen Lösungen in Alkalien wird es durch Säuren unverändert gefällt. Wird Brommethyluracil mit Brom bei Gegenwart von Wasser behandelt, so addirt es ein Mol. unterbromiger Säure und bildet

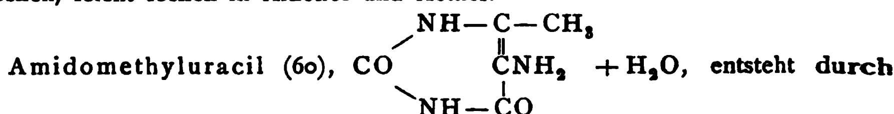


Dibromoxymethyluracil (59), $CO\begin{matrix} \quad\quad\quad OH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagup NH-C-CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CBr_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}$, welches auch durch direkte Einwirkung von Wasser und Brom auf Methyluracil erzeugt wird. Krystallisirt aus siedendem Wasser in glänzenden, kubischen Kryställchen. In Alkohol und Aether wenig löslich. Es wird oberhalb 230° ohne zu schmelzen, zersetzt. In Alkalien und Ammoniak ist es unter vollständiger Ausscheidung des Broms löslich. Ebenso wirken Silberoxyd, Barytwasser und kohlensaures Blei. Durch Salpetersäure wird es zu Dibrombarbitursäure oxydirt (Ann. 236, pag. 62).

Jodverbindung (59), $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung von Methyluracil und krystallisirt in goldgelben, lanzettförmigen Nadeln.



Chlorid (59), $C_5H_3Cl_3N_2 = CCl\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N-C-CH_3 \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CCl \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown N=CCl\end{matrix}$, wird durch Erhitzen von Methyluracil mit Phosphorpentachlorid dargestellt und bildet ein gelbliches Oel von unangenehmem, dem des Thialdins ähnlichen Geruche. Siedet bei 245° bis 247° unter Zersetzung. Spec. Gew. = 1·6273 bei 21·8°/22·6°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

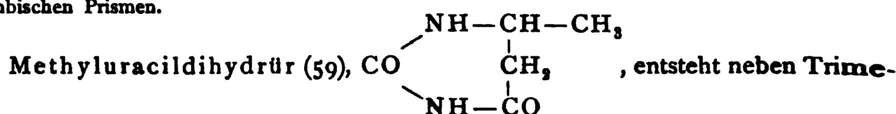


Amidomethyluracil (60), $CO\begin{matrix}\diagup NH-C-CH_3 \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CNH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH-CO\end{matrix} + H_2O$, entsteht durch Erhitzen von Brommethyluracil mit conc. wässrigem Ammoniak auf 150° und krystallisirt aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättchen, welche sich bei 250°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Auch löslich in heissem Alkohol.

Das salzsaure Salz, $C_5H_5(NH_2)N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet monokline Krystalle.

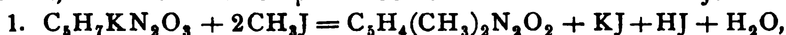
Das Platindoppelsalz, $(C_5H_8N_3O_2)_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt in hellgelben Nadeln. In Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich.

Acetylamidomethyluracil (60), $C_5H_5N_2O_2NH \cdot COCH_3 + \frac{1}{2}H_2O$, aus Amidomethyluracil und Methylhydroxyxanthin (pag. 96) mit Acetanhydrid entstehend, krystallisirt in dicken, rhombischen Prismen.



Methyluracildihydrür (59), $CO\begin{matrix}\diagup NH-CH-CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}$, entsteht neben Trime-

thyluracil, von welchem es durch seine Schwerlöslichkeit in Chloroform zu trennen ist, beim Erhitzen von β-uramidokrotonsaurem Kalium mit Jodmethyl.



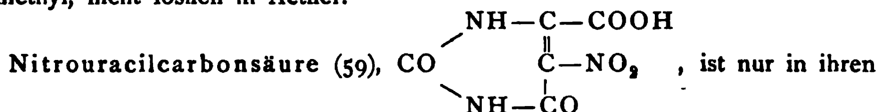
1. $C_5H_7KN_2O_3 + 2CH_3J = C_5H_4(CH_3)_2N_2O_2 + KJ + HJ + H_2O$,



2. $C_5H_7KN_2O_3 + 3HJ = C_5H_8N_2O_2 + KJ + J_2 + H_2O$.

Grosse, stark glasglänzende Blättchen, welche bei 219° schmelzen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.

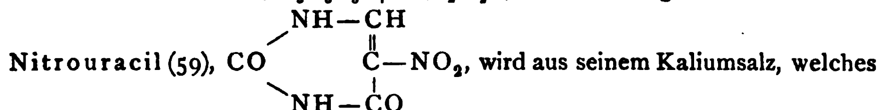
Trimethyluracil (59, 60), $C_5H_4N_2O_2(CH_3)_2$, krystallisirt in Nädelchen, welche bei 103° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Jodmethyl, nicht löslich in Aether.



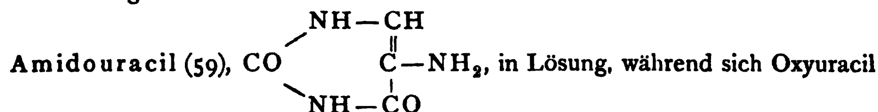
Nitrouracilcarbonsäure (59), CO<NH—C—COOH / ‖ C—NO₂ / NH—CO>, ist nur in ihren Salzen bekannt.*) Die Säure entsteht neben einem in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, $C_5H_2N_4O_5$, und neben Oxalsäure, beim allmählichen Eintragen von 4 Grm. Methyluracil in 10 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. = 1·5), wobei die Operation so zu leiten ist, dass eine stetige, weder zu heftige noch zu langsame Gasentwickelung stattfindet. Sobald die Flüssigkeit hell geworden, verdünnt man mit Wasser, filtrirt von dem schon erwähnten unlöslichen Körper, $C_5H_2N_4O_5$, ab und neutralisirt das Filtrat annähernd mit Kalilauge, jedoch nicht so weit, dass es dunkelgelb wird. Es beginnt sehr bald eine Abscheidung von saurem nitrouracilcarbonsaurem Kalium, $C_5H_4N_3O_7K$, welche bisweilen erst nach mehrtägigem Stehen der Flüssigkeit beendet ist. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Kaliumsalz, krystallisirt in farblosen, halbkugeligen Aggregaten.

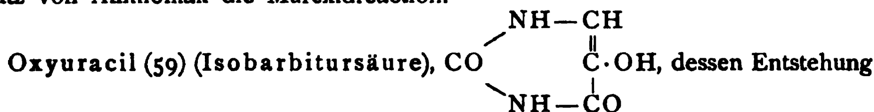
Neutrales Bariumsalz, $C_5H_3N_3O_7Ba + \frac{1}{2}H_2O$, bildet kanariengelbe Prismen.



Nitrouracil (59), CO<NH—CH / ‖ C—NO₂ / NH—CO>, wird aus seinem Kaliumsalz, welches durch Erhitzen des sauren nitrouracilcarbonsauren Kaliums unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure entsteht, mittelst Salzsäure abgeschieden. Goldgelbe Nadeln, in Wasser schwer löslich. Verpufft beim Erhitzen. Durch Zinn und Salzsäure geht Nitrouracil als

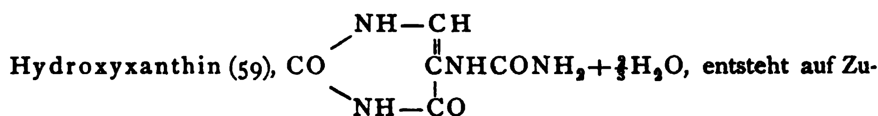


Amidouracil (59), CO<NH—CH / ‖ C—NH₂ / NH—CO>, in Lösung, während sich Oxyuracil abscheidet. Krystallisirt aus Wasser in kugelförmigen Aggregaten von Nädelchen. Schwer in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien löslich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Die mit Chlorwasser eingedampfte Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak die Murexidreaction.

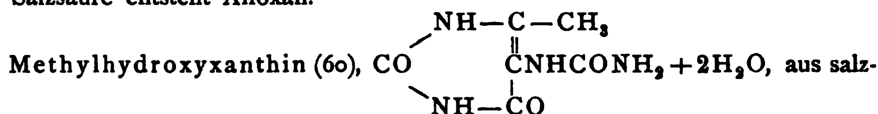


Oxyuracil (59) (Isobarbitursäure), CO<NH—CH / ‖ C·OH / NH—CO>, dessen Entstehung schon erwähnt wurde, bildet weisse Krusten. Es ist in Alkalien löslich und durch Kohlensäure daraus fällbar. Zersetzt sich beim Erhitzen. Silberlösung wird in der Kälte reducirt.

*) Nach neueren Untersuchungen lässt sich die Säure isoliren (Köhler, Ann. 236, pag. 32).

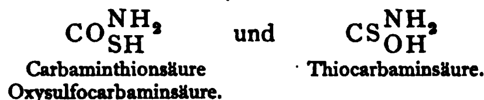


Hydroxyxanthin (59), $CO\begin{array}{l}\diagup NH-CH \\ \\ \diagdown NH-CO\end{array}$ $\overset{\|}{C}NHCONH_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht auf Zusatz von cyansaurem Kalium zu der Lösung eines Amidouracilsalzes als gelber Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in weissen, mikroskopischen Nädelchen krystallisirt. Schwer löslich in kaltem Wasser. Aus seiner Lösung in Kali oder Ammoniak durch Kohlensäure fällbar. Durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Alloxan.



Methylhydroxyxanthin (60), $CO\begin{array}{l}\diagup NH-C-CH_3 \\ \\ \diagdown NH-CO\end{array}$ $\overset{\|}{C}NHCONH_2 + 2H_2O$, aus salzsaurem Amidomethyluracil und Kaliumcyanat dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in nadelförmigen Prismen. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich.

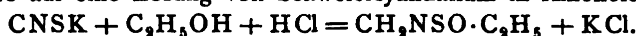
Monothiocarbaminsäuren.*) Wird in der Carbaminsäure, $CO{NH_2 \atop OH}$, ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so können zwei isomere Säuren entstehen:



$CO{NH_2 \atop SH}$ und $CS{NH_2 \atop OH}$

Carbaminthionsäure Oxysulfocarbaminsäure. — Thiocarbaminsäure.

Die freien Säuren sind ebensowenig bekannt als die Carbaminsäure. Es existiren jedoch die Salze der Carbaminthiosäure und die Aether beider Säuren. Die Carbaminthionsäureäther (Thiourethane), $CO{NH_2 \atop SR'}$, entstehen gleichzeitig (1) mit den Thiocarbaminsäureäthern (Xanthogenamiden), $CS{NH_2 \atop OR'}$, durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Schwefelcyankalium in Alkoholen, z. B.

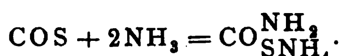


$$CNSK + C_2H_5OH + HCl = CH_2NSO \cdot C_2H_5 + KCl.$$

Die Menge der entstehenden Aether scheint von der Natur des Alkohols abhängig zu sein. Mit Methylalkohol wird z. B. wesentlich der Aether, $CO{NH_2 \atop SCH_3}$, mit Aethylalkohol dagegen $CS{NH_2 \atop OC_2H_5}$ gebildet.

1. Carbaminthionsäure, $CO{NH_2 \atop SH}$. Das Ammoniumsalz, $CO{NH_2 \atop SNH_4}$, entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in alkoholisches (2, 3) oder wässeriges (4) auf 0° abgekühltes Ammoniak.

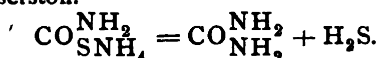
*) 1) Blankenhorn, J. pr. Ch. 16, pag. 358 ff. 2) Berthelot, Ann. 148, pag. 266. 3) Kretschmar, J. pr. Ch. 7, pag. 474. 4) Schmidt, Ber. 10, pag. 191. 5) Fleischer, Ber. 9, pag. 438. 6) Salomon, J. pr. Ch. 7, pag. 256. 7) Fleischer, Ber. 9, pag. 991. 8) Pinner, Ber. 14, pag. 1082. 9) Hofmann, Ber. 2, pag. 116. 10) Schöne, J. pr. Ch. 32, pag. 274. 11) Nencki, J. pr. Ch. 16, pag. 11. 12) Clässon, Ber. 10, pag. 1350. 13) Ders., Ber. 14, pag. 731. 14) Salomon, J. pr. Ch. 8, pag. 114. 15) Debus, Ann. 75, pag. 128. 16) Ders., Ann. 72, pag. 11. 17) Ders., Ann. 82, pag. 253 ff. 18) Bischoff, Ber. 7, pag. 1083. 19) Hofmann, Ber. 2, pag. 116. 20) Mylius, Ber. 5, pag. 976. 21) Johnson, Ann. 84, pag. 337. 22) Zeise, Berz. Jahrb. 4, pag. 96; Debus, Ann. 73, pag. 26. 23) Mulder, Ann. 168, pag. 232. 24) Conrad u. Salomon, J. pr. Ch. 10, pag. 28. 25) Hofmann, Ber. 1, pag. 25. 26) Ders., Ber. 1, pag. 170. 27) Grodzki, Ber. 14, pag. 2756. 28) Hofmann, Jahrb. 1859, pag. 379. 29) Frentzel, Ber. 16, pag. 746. 30) Will, Ann. 92, pag. 60. 31) Chanlaroff, Ber. 15, pag. 1987. 32) Hlasiwetz u. Kachler, Ann. 166, pag. 135. 33) Debus, Ann. 73, pag. 27.



$$COS + 2NH_3 = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SNH_4}.$$

Zur Darstellung (3) leitet man das Kohlenoxysulfid in gesättigtes, alkoholisches Ammoniak, filtrirt das ausgeschiedene Salz möglichst rasch und wäscht dasselbe mit Aether.

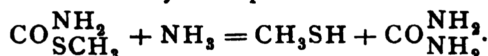
Farblose Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösung wird durch Säuren unter Bildung von Kohlenoxysulfid zersetzt. Das trockene Salz wird an der Luft unter Entstehung von Schwefelammonium gelb. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° in Harnstoff und Schwefelwasserstoff.



$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SNH_4} = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + H_2S.$$

Durch Entschweflung (5) mit Bleioxyd und Quecksilberoxyd wird ebenfalls Harnstoff gebildet. Das Ammoniumsalz kann sich mit Aldehyd unter Austritt von Wasser vereinigen.

Carbaminthionsäuremethyläther (1), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SCH_3}$. Derselbe entsteht neben der isomeren Verbindung, durch Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf methylalkoholisches Rhodankalium. Er krystallisirt aus Aether in grossen, monoklinen Prismen, welche bei 95 und 98° schmelzen. Leicht in Aether, weniger in heissem Wasser und Alkohol löslich. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entstehen Methylmercaptan und Harnstoff.

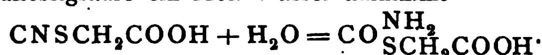


$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SCH_3} + NH_3 = CH_3SH + CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}.$$

Carbaminthionsäureaethyläther, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SC_2H_5}$, entsteht durch Erhitzen von carbaminthionsaurem Ammonium (7) mit Bromäthyl bei 100°, durch Einwirkung von Ammoniak auf $ClCOSC_2H_5$ (6), durch längere Einwirkung von Salzsäure auf eine Mischung von Rhodanäthyl (8) und Alkohol, und endlich, neben Xanthogenamid als Hauptprodukt, bei der Einwirkung von Salzsäure auf alkoholisches Rhodankalium (1). Fettglänzende Krystallblätter, deren Schmelzpunkt zu 102° (8) und 108—109° (6, 7) angegeben wird. In Wasser und Aether schwer, leichter in Alkohol löslich. Sublimirt zum Theil unzersetzt, zerfällt dagegen beim Erhitzen im Rohr auf 150° in Mercaptan (8) und Cyanursäure. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen Mercaptan und Harnstoff. Durch Addition von Mercaptan zu Cyansäureathyläther entsteht der bei 204—208° siedende Aethylcarbaminthionsäureäthyläther (9), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_2H_5}{SC_2H_5}$.

Carbaminthionsäureisoamyläther (10), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SC_5H_{11}}$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcarbonylsulfamyl, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{SC_5H_{11}}$, entstehend, krystallisirt in glänzendweissen Blättchen, welche bei 107° schmelzen. In kaltem Wasser nicht, in heissem ziemlich leicht löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Carbaminthioglycolsäure (11, 12), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SCH_2COOH}$. Die Säure entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf ein rhodanessigsaures Salz, wobei die frei werdende Rhodanessigsäure ein Mol. Wasser aufnimmt



$$CNSCH_2COOH + H_2O = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SCH_2COOH}.$$

Sie krystallisirt in grossen, rechtwinkeligen Tafeln mit scharf abgeschnittenen Seiten oder in rhombischen Prismen. Schmilzt bei 132—134° (143°) unter Zersetzung in Cyansäure und Thioglycolsäure. Leicht in Alkohol und warmem

Wasser löslich. Die wässerige Lösung wird beim Kochen unter Bildung von Thioglycolsäure zersetzt. Mit concentrirter Salzsäure wird Thioglycolsäure und Senfölessigsäure gebildet. Von den Salzen der Metalle, welche sich leicht mit Schwefel verbinden, wird sie zu Salzen der Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Kaliumsalz (12), $C_3H_4NSO_3 \cdot K$, welches beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali entsteht, krystallisirt in feinen Nadeln.

Calciumsalz (12), $(C_3H_4NSO_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet feine Prismen.

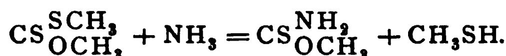
Bariumsalz (12) ist amorph.

Methyläther (12), $CO{}^{NH_2}_{SCH_2CO_2CH_3}$, welcher durch Kochen der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure, oder durch Erhitzen von rhodanessigsaurem Methyläther mit verdünnter Salzsäure entsteht, krystallisirt aus Aether in Blättchen und schmilzt bei 70—75°. Durch Quecksilberchlorid wird die Quecksilberverbindung der Thioglycolsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Methylalkohol und Methyljodid auf 110° entsteht Trimethylsulfinjodid.

Aethyläther (12) ist eine salbenähnliche, in Wasser lösliche Masse.

Carboïmidocarbaminthioglycolsäure (13), $NH = C{}^{NHCOSCH_2COOH}_{SCH_2COOH}$, entsteht beim Verdunsten einer wasserhaltigen, ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure. Zwei Mol. der letzteren nehmen dabei 1 Mol. Wasser auf. Bei 149° unter Zersetzung schmelzende Krystalle. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Carbaminthioglycolsäure und Thioglycolsäure.

Thiocarbaminsäure, $CS{}^{NH_2}_{SH}$. Säure und Salze unbekannt. Die Aether (Xanthogenamide) entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Xanthogensäureäther.



$$CS{}^{SCH_3}_{OCH_3} + NH_3 = CS{}^{NH_2}_{OCH_3} + CH_3SH.$$

Dieselben werden durch alkoholisches Kali in Rhodankalium, Ammoniak und Alkohol, durch alkoholisches Ammoniak in Rhodanammonium und Alkohol gespalten.

Thiocarbaminsäuremethyläther (14), $CS{}^{NH_2}_{OCH_3}$, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Methylxanthogensäureäther dargestellt, schmilzt bei 43°.

Thiocarbaminsäureäthyläther, Xanthogenamid, $CS{}^{NH_2}_{OC_2H_5}$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylxanthogensäureäther (15) und Aethyldioxysulfocarbonat (16), $(C_2H_5OCS_2)_2$, dargestellt, krystallisirt in monoklinen, bei 38° schmelzenden Prismen (14). In Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Er zerfällt bei der trockenen Destillation (17) in Mercaptan und Cyansäure resp. Cyanursäure. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht Rhodanäthyl. Durch Einwirkung von salpetriger Säure (17) auf die wässrige Lösung entsteht Oxysulfocyansäureather, $C_6H_{10}N_2SO_2$, welcher prismatische, unter 100° schmelzende Krystalle bildet, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist und beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Alkohol, Ammoniak und Schwefel zerfällt. Mit Isovaleraldehyd bildet das Xanthogenamid unter Wasseraustritt die Verbindung $C_5H_{10}(NHCSOC_2H_5)_2$, welche in kleinen, undeutlichen, bei 108° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit Kupferchlorür (16), -jodür etc. verbindet sich das Xanthogenamid in verschiedenen Verhältnissen.

$2C_3H_7NSO \cdot Cu_2Cl_2$. Kleine, weisse, rhomboëdrische Krystalle.

$4C_3H_7NSO \cdot Cu_2Cl_2$. Weisse, glänzende, rhombische Tafeln oder sechsseitige Säulen.

$6C_3H_7NSO\cdot Cu_2Cl_2$. Grosse, rhombische Krystalle.
$8C_3H_7NSO\cdot Cu_2Cl_2$. Grosse, wasserklare, rhombische Krystalle.
$4C_3H_7NSO\cdot Cu_2J_2$. Breite, weisse Nadeln.
$6C_3H_7NSO\cdot Cu_2J_2$. Grosse Krystallblätter.
$10C_3H_7NSO\cdot Cu_2SCN_2$. Weisses Pulver.

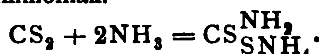
Aethylthiocarbaminsäureäther (19), $CS^{NHC_2H_5}_{OC_2H_5}$, entsteht aus Aethylsenföl und Alkohol bei 110° und ist ein lauchartig riechendes Oel, welches bei 204—208° siedet. Zerfällt durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht Kohlenoxysulfid.

Allylthiocarbaminsäureäthyläther (19), $CS^{NHC_3H_5}_{OC_2H_5}$, aus Allylsenföl und Alkohol bei 100° entstehend, ist ein lauchartig riechendes Oel, welches bei 210—215 siedet. Spec. Gew. = 1·036 bei 14°.

Thiocarbaminsäureisobutyläther (20), $CS^{NH_2}_{OC_4H_9}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Isobutyldioxysulfocarbonat, $(C_4H_9OCS_2)_2$, und neben der isomeren Verbindung, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Isobutylalkohol und Rhodankalium. Krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen, gelblichweissen, rhombischen Tafeln, welche bei 36° schmelzen.

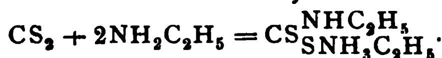
Thiocarbaminsäureisoamyläther, $CS^{NH_2}_{OC_5H_{11}}$. In Wasser unlösliches Oel.

Dithiocarbaminsäure (22), $CS^{NH_2}_{SH}$. Das Ammoniumsalz entsteht aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.



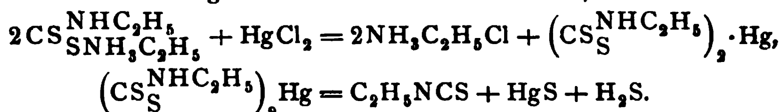
$$CS_2 + 2NH_3 = CS^{NH_2}_{SNH_4}.$$

Wird statt des Ammoniaksalzes ein primäres Amin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so entstehen Salze von Alkyldithiocarbaminsäuren, z. B.



$$CS_2 + 2NH_2C_2H_5 = CS^{NHC_2H_5}_{SNH_3C_2H_5}.$$

Die durch Einwirkung von Quecksilberchlorid oder von salpetersaurem Silber auf diese Salze entstehenden Metallsalze zersetzen sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von Schwefelmetall und Senföl, z. B.



$$2CS^{NHC_2H_5}_{SNH_3C_2H_5} + HgCl_2 = 2NH_3C_2H_5Cl + \left(CS^{NHC_2H_5}_{S}\right)_2\cdot Hg,$$

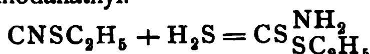
$$\left(CS^{NHC_2H_5}_{S}\right)_2 Hg = C_2H_5NCS + HgS + H_2S.$$

Dithiocarbaminsäure (23) wird durch verdünnte Salzsäure aus einer concentrirten, wässrigen Lösung ihres Ammoniumsalzes, welches auf —0°—10° abgekühlt ist, in nadelförmigen, sauer reagirenden Krystallen gefällt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; die alkoholische Lösung scheidet beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff dithiocarbaminsaures Ammonium aus. Die wässrige Lösung der Säure wird rasch unter Bildung von Rhodanwasserstoff zersetzt.

Ammoniumsalz, $CS^{NH_2}_{SNH_4}$. Zur Darstellung (23) leitet man in 600 Thle. Alkohol (95%) das Ammoniakgas aus 150 Thln. Chlorammonium, fügt 96 Thle. Schwefelkohlenstoff hinzu und lässt bei 30° krystallisiren. Gelbe, an der Luft zerfliessliche Prismen. Löslich in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid Anfangs schwarz, auf Zusatz eines Ueberschusses weiss gefällt.

Bleisalz, $(CSNH_2)_2Pb$, Zinksalz, $(CSNH_2)_2Zn$, Kupfersalz, $(CSNH_2)_2Cu$, bilden pulverige Niederschläge.

Aethyläther (24), $CS{}^{NH_2}_{SC_2H_5}$. Derselbe entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Rhodanäthyl.



$$CNSC_2H_5 + H_2S = CS{}^{NH_2}_{SC_2H_5}$$

Das Einleiten muss unter Druck erfolgen. Krystallisirt aus Aether in farblosen, würfelähnlichen oder blättrigen, rhombischen Krystallen, welche einen unangenehmen Geruch besitzen und bei 41—42° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Durch alkoholisches Ammoniak und Kali wird er unter Bildung von Mercaptan und Rhodanammonium resp. Rhodankalium zersetzt. Giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge.

Aethyldithiocarbaminsaures Aethylamin (25), $CS{}^{NHC_2H_5}_{SNH_3C_2H_5}$, aus Aethylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellt, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, welche bei 103° schmelzen. In Alkohol und Wasser leicht löslich. Die freie Säure wird aus der Lösung durch Salzsäure in Oeltropfen, welche bald zu fettigen Krystallen erstarren, abgeschieden. Durch überschüssige Salzsäure wird sie in Schwefelkohlenstoff und Aethylamin zerlegt. Das Silbersalz (26) ist ein weisser Niederschlag, beim Kochen mit Wasser Schwefelsilber und Aethylsenföl bildend.

Diäthyldithiocarbaminsaures Diäthylamin (27) ist fast unzersetzt destillirbar. Es lässt sich durch Metalloxyde nicht entschwefeln, sondern zerfällt in diäthylthiocarbaminsaures Salz und Diäthylamin.

Tertiärbutyldithiocarbaminsaures Butylamin, $CO{}^{NHC(CH_3)_3}_{SNH_3C(CH_3)_3}$, aus Schwefelkohlenstoff und dem entsprechenden Amin dargestellt, ist eine in Blättchen krystallisirende, sehr unbeständige Verbindung.

Isoamyldithiocarbaminsaures Isoamylamin (28), $CO{}^{NHC_5H_{11}}_{SNH_3C_5H_{11}}$, krystallisirt in Blättchen. In Alkohol leicht, in Wasser und Aether unlöslich.

Hexyldithiocarbaminsaures Hexylamin (29), $CO{}^{NHC_6H_{13}}_{SNH_3C_6H_{13}}$. Strahlig krystallinische Masse.

Allyldithiocarbaminsäure (30), $CS{}^{NHC_3H_5}_{SH}$. Die Salze dieser Säure werden durch Einwirkung von alkoholischen Lösungen der Alkalisulfhydrate auf Allylsenföl erhalten.



$$NCSC_3H_5 + KSH = CS{}^{NHC_3H_5}_{SK}.$$

Sie regeneriren leicht wieder Schwefel und Schwefelmetalle.

Ammoniumsalz, $C_4H_6NS_2 \cdot NH_4$, krystallisirt in wenig beständigen, farblosen Blättchen.
Kaliumsalz, $C_4H_6NS_2K$. Rhombische Tafeln, welche an der Luft gelb werden.
Natriumsalz, $C_4H_6NS_2Na + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.
Bariumsalz, $(C_4H_6NS_2)_2Ba + 4H_2O$. Leicht lösliche Krystallblättchen.

Acetyldithiocarbaminsäureäther (31), $CS{}^{NHCOCH_3}_{SC_2H_5}$. Thiacetsäure vereinigt sich beim Erwärmen mit Rhodanäthyl direkt zu dem Aether, welcher aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt. Schmp. 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Mercaptan, Essigsäure und Rhodansalz. Salzsäure führt ihn beim Erwärmen in Dithiocarbaminsäureäther über.

Thiuramsulfid (32), $S{<}^{CSNH_2}_{CSNH_2}$. Das Ammoniumsalz, $S{<}^{CSNH(NH_4)}_{CSNH(NH_4)}$,

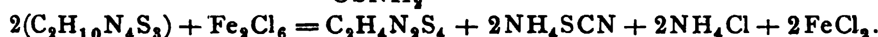
dieser nicht im freien Zustande existirenden Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Kampher, Phenol oder Benzylalkohol, welche selbst an der Reaction keinen Theil nehmen.



$$4NH_3 + 2CS_2 = C_2H_{10}N_4S_3 + H_2S.$$

Das Salz krystallisirt beim Verdunsten seiner concentrirten wässrigen Lösung in grossen, farblosen Prismen. Es ist sehr unbeständig. Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Rhodanammonium zersetzt. Die durch Silber- und Bleisalze entstehenden Niederschläge werden rasch unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt. Durch Kupfervitriollösung wird ein beständiges Salz, $S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CSNH \diagdown}{\diagdown CSNH \diagup}Cu$, als canariengelber, schwerer Niederschlag gefällt, welcher durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird. Durch Eisenchlorid wird die salzsaure Lösung des Thiuramsulfidammoniums unter Bildung von

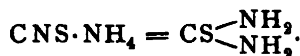
Thiuramdisulfid, $S_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CSNH_2}{\diagdown CSNH_2}$, oxydirt.



$$2(C_2H_{10}N_4S_3) + Fe_2Cl_6 = C_2H_4N_2S_4 + 2NH_4SCN + 2NH_4Cl + 2FeCl_2.$$

Derselbe Körper entsteht durch Einwirkung von Halogenen auf dithiocarbaminsaures Ammonium (33). Krystallisirt in farblosen, perlglänzenden, weichen Schuppen, welche unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol sind. Beim Kochen mit Wasser wird er in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Rhodanammonium zerlegt. Wird die alkoholische Lösung von diäthylcarbaminsaurem Diäthylamin mit Jod behandelt, so entsteht Teträthylthiuramdisulfür (27), welches farblose, bei 70° schmelzende Krystalle bildet.

Thioharnstoff,*) Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff, Sulfocarbamid, $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$. Der Thioharnstoff wurde zuerst durch Erhitzen von Rhodanammonium (1) dargestellt

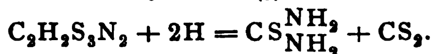


$$CNS \cdot NH_4 = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown NH_2}.$$

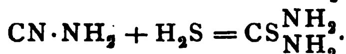
---

*) 1) REYNOLDS, Ann. 150, pag. 224 ff. 2) GLUTZ, Ann. 154. pag. 39. 3) BAUMANN, Ber. 6, pag. 1; 8, pag. 26. 4) CLAUS, Ann. 179, pag. 112. 5) HINTZE, Jahrb. 1884, pag. 462. 6) PRÄTORIUS, J. pr. Ch. 21. pag. 141 ff. 7) SCHRÖDER, Ber. 13, pag. 1071. 8) DELITSCH, J. pr. Ch. 9, pag. 113. 9) CLAUS, Ann. 179, pag. 128 ff. 10) HOFMANN, Ber. 2, pag. 605. 11) MULDER und SMIT, Ber. 7, pag. 1634. 12) BAUMANN, Ber. 6, pag. 1376. 13) VOLHARD, Ber. 7, pag. 100. 14) CLAUS, Ann. 179, pag. 135. 15) M. GOWAN, J. pr. Ch. 33, pag. 188. 16) MALY, Ber. 9, pag. 172. 17) CLAUS, Ber. 9, pag. 226. 18) RATHKE, Ber. 17, pag. 297 ff. 19) BERNTHSEN u. KLINGER, Ber. 11, pag. 492. 20) CLAUS, Ann. 179, pag. 145. 21) Ders., Ber. 8, pag. 41. 22) NENCKI, Ber. 7, pag. 779. 23) ANDREASCH, Monatsh. 2, pag. 277. 24) HOFMANN, Ber. 18, pag. 2788. 25) Ders., Ber. 1, pag. 26. 26) GRODZKI, Ber. 14, pag. 2754. 27) HOFMANN, Ber. 1, pag. 26. 28) JAHN, Monatsh. 3, pag. 167 ff. 29) HOFMANN, Ber. 7, pag. 511—13. 30) ARZRUNI, Jahrb. 1874, pag. 798. 31) FRENTZEL, Ber. 16, pag. 746. 32) DUMAS u. PELOUZE, Ann. 10, pag. 324. 33) SCHABUS, Jahrb. 1854, pag. 599. 34) KEFERSTEIN, Jahrb. 1856, pag. 586. 35) MALY, Z. Ch. 1867, pag. 44. 36) Ders., Z. Ch. 1869, pag. 258. 37) HINTERBERGER, Ann. 83, pag. 346. 38) GEBHARDT, Ber. 17, pag. 3038. 39) HENRY, Ber. 5, pag. 788. 40) HOFMANN, Ber. 7, pag. 516. 41) Ders., Ber. 12, pag. 991. 42) Ders., Ber. 5, pag. 240. 43) ANDREASCH, Monatsh. 4, pag. 141. 44) LELLMANN u. WÜRTHNER, Ann. 228, pag. 230 ff. 45) REYNOLDS, Z. Ch. 1871, pag. 325. 46) NENCKI, Ber. 7, pag. 162. 47) Ders., Ber. 7, pag. 599. 48) LIEBERMANN u. LANGE, Ann. 207, pag. 132. 49) ANDREASCH, Ber. 13, pag. 1421. 50) VOLHARD, Ann. 166, pag. 383. 51) MALY, Ann. 168, pag. 133. 52) MULDER, Ber. 8, pag. 1264. 53) MALY, Ber. 10, pag. 1849. 54) CLÄSSON, Ber. 10, pag. 1352. 55) CLAUS,

Er entsteht ausserdem durch Reduction von Persulfocyansäure (2) mit Jodwasserstoff oder Zinn und Salzsäure, und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auf Cyanamid (3).



$$C_2H_2S_3N_2 + 2H = CS{NH_2 \atop NH_2} + CS_2.$$



$$CN \cdot NH_2 + H_2S = CS{NH_2 \atop NH_2}.$$

Zur Darstellung (4) wird rohes Rhodanammonium in emaillirten Eisenschalen über freiem Feuer zum Schmelzen gebracht, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak-, Schwefelammonium- und Schwefelkohlenstoffdämpfen eintritt. Die Schmelze wird nun langsam in kaltes Wasser gegossen, der Krystallkuchen zur Entfernung des unzersetzten Rhodanammoniums mehrfach mit kaltem Alkohol gewaschen, und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. So lange der Harnstoff mit Rhodanammonium verunreinigt ist, krystallisirt er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln, während der reine Harnstoff dicke Prismen bildet.

Der Thioharnstoff bildet (5) rhombische Krystalle. Er schmilzt (6) bei 170°. Geschmolzener und wieder erstarrter Thioharnstoff schmilzt bei 149° und behält diesen Schmelzpunkt auch nach mehrfachen Umkrystallisiren. Spec. Gew. (7) = 1·450. 1 Thl. ist in 11 Thln. kaltem Wassers löslich. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Rhodanammonium regenerirt; beim längeren Erhitzen auf 170—180° tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von thiokohlensaurem Ammonium und rhodanwasserstoffsaurem Guanidin ein.



$$5(CSN_2H_4) = 2CNSH(CH_5N_3) + CS_3(NH_4)_2.$$

Beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° wird Rhodanammonium zurückgebildet. Salpetrigsäureäther (9) bewirkt dieselbe Umwandlung, welche zum Nachweis des Thioharnstoffs benutzt werden kann. Durch ammoniakalische Silberlösung (13) wird Thioharnstoff sofort entschwefelt.

Beim Behandeln der wässrigen (13) und alkoholischen (12) Lösung von Thioharnstoff mit Quecksilberoxyd in der Kälte wird Cyanamid gebildet. Erwärmt man die Thioharnstofflösung (10) mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so entsteht Dicyandiamid.



$$2CS{NH_2 \atop NH_2} + 2HgO = 2HgS + 2H_2O + (CNNH_2)_2.$$

Der Thioharnstoff vereinigt sich mit Säuren, Metalloxyden und Salzen. Er bildet ausserdem leicht Additionsprodukte.

Salze des Thioharnstoffs.

Salzsaures Salz (2), entsteht nicht direkt, kann jedoch durch Zersetzung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Krystallblätter.

Jodwasserstoffsaures Salz (2), $CSN_2H_4 \cdot JH$. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Persulfocyansäure dargestellt, krystallisirt in tafelförmigen Platten.

Salpetersaures Salz (1), $CSN_2H_4 \cdot NO_3H$, wird aus einer fast gesättigten, wässerigen Lösung des Harnstoffs, welche mit Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. versetzt ist, in Krystallen abgeschieden.

Ber. 10, pag. 824. 56) Volhard, J. pr. Ch. 9, pag. 6. 57) Kramps, Ber. 13, pag. 788. 58) Andreasch, Monatsh. 6, pag. 821 ff. 59) Maly, Ber. 12, pag. 967. 60) Ders., Ann. 189, pag. 380. 61) Andreasch, Monatsh. 2, pag. 777. 62) Peitsch, Ber. 7, pag. 896. 63) Wunderlich, Ber. 19, pag. 452. 64) J. pr. Ch. 16, pag. 358 ff. 65) Nencki u. Sieber, J. pr. Ch. 25, pag. 72 ff. 66) Behrend, Ber. 19, pag. 219. 67) Pike, Ber. 6, pag. 1104. 68) Verneuil, Bull. soc. ch. 41, pag. 599. 69) Ders., Bull. soc. chim. 43, pag. 58, 583.

Verbindungen des Thioharnstoffs mit Halogenen und Säureradikalen.

Chlorthioharnstoff, $(CSN_2H_4)_2Cl_2$, entsteht beim Einleiten von Chlor (14) in eine conc. alkoholische Lösung von Thioharnstoff und durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Harnstoffs mit Chlorjod (15) oder mit Trichlormethylsulfochlorid (15), CCl_3SO_2Cl. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln oder länglichen Platten. In Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich, jedoch unter Zersetzung, in Aether unlöslich. Beim Erwärmen mit Alkalien wird er unter Bildung von Salzsäure, Schwefel, Schwefelharnstoff und Cyanamid zersetzt.

Bromthioharnstoff (14), $(CSN_2H_4)_2Br_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung des Harnstoffs. Durch Wasser und Alkohol zersetzliche Krystalle, unlöslich in Aether. Er wird durch Wasser in Bromwasserstoff, Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid zerlegt.

Jodthioharnstoff (15), $(CSN_2H_4)_2J_2$, entsteht beim Zusammenreiben von Chlorthioharnstoff mit Jodkalium nnd Alkohol. Farblose, lange Prismen, in Wasser, Alkohol und Aether unter Abscheidung von Jod löslich.

Thioharnstoffnitrat (15), $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$, wird auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer mässig conc. wässrigen Lösung von Thioharnstoff in Krystallen ausgeschieden und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein erhalten. Wenig in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen erst oberhalb 60°.

Verbindungen des Thioharnstoffs mit Salzen und Metalloxyden.

Thioharnstoff-Bleichlorid (9), $(CSN_2H_4)_2 \cdot PbCl_2$, entsteht durch Eintragen von Chlorblei in eine concentrirte Lösung von Thioharnstoff und krystallisirt in irrisirenden Nadeln.

Thioharnstoff-Schwefelcyanblei (9), $(CSN_2H_4)_2 \cdot Pb(SCN)_2$. Zu Warzen vereinigte Nadeln.

Thioharnstoff-Cadmiumsulfat (16), $(CSN_2H_4)_2 \cdot CdSO_4$. Weisse, kurze, dicke Prismen, bisweilen auch $\frac{1}{2}$ Zoll lange Krystalle.

Thioharnstoff-Goldchlorid (1, 6, 18), $(CSN_2H_4)_2AuCl_3$. Perlmutterglänzeude, monokline Krystalle.

Thioharnstoff-Quecksilberchlorid. 1. $(CSN_2H_4)_2 \cdot HgCl_2$ (16), entsteht beim Vermischen der Lösungen als schneeweisser, krystallinischer Niederschlag. In kaltem Wasser schwer löslich. 2. $(CSN_2H_4)_4 \cdot HgCl_2$ (17). Wasserklare Krystalle.

Thioharnstoff-Quecksilbercyanid, $CSN_2H_4 \cdot Hg(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Thioharnstoff-Quecksilberoxyd (1), $(CSN_2H_4)_2 \cdot 3HgO + 3H_2O$, entsteht in einer verdünnten Lösung des Harnstoffs auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd als krystallinischer Niederschlag.

Thioharnstoff-Kupfersulfat $(CSN_2H_4)_2 \cdot CuSO_4$ (6), bildet farblose Prismen, und entsteht durch Einwirkung von schwefelsaurem Kupfer auf Thioharnstofflösung. Nach RATHKE (18) wird hierbei das Salz $2\frac{1}{2}(CSN_2H_4) + Cu\frac{SO_4}{2} + H_2O$ gebildet.

Thioharnstoff-Kupferchlorür (18). Thioharnstoff bildet mit Kupferchlorür drei Verbindungen, welche, wie auch das mit schwefelsaurem Kupferoxyd entstehende Produkt, nach ihrem Verhalten nicht als Doppelsalze, sondern als Salze von kupferhaltigen Thioharnstoffen anzusehen sind. 1. $(CSN_2H_4)_6 \cdot Cu_2Cl_2$ entsteht durch Kochen von Thioharnstofflösung mit Kupferchlorid und durch Kochen von Kupferblech mit Thioharnstofflösung unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure. Es bildet grosse, farblose, quadratische Krystalle. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und giebt mit Salzsäure und allen löslichen Chloriden krystallinische Niederschläge. Sie wird durch Schwefelwasserstoff nur schwierig zersetzt. 2. $(CSN_2H_4)_2 \cdot Cu_2Cl_2 + H_2O$. Giesst man zu einer kalten verdünnten Thioharnstofflösung so viel Kupferchlorid, dass die Lösung bläulich erscheint, so fällt die Verbindung als weisses, krystallinisches Pulver aus. In Wasser ganz unlöslich. 3. $(CSN_2H_4)_4 \cdot Cu_2Cl_2$ entsteht durch Vermischen der beiden vorigen Salze und krystallisirt in Nadeln.

Thioharnstoff-Platinchlorid. 1. $(CSN_2H_2) \cdot PtCl_4 \cdot HCl_4$ (1) wird auf Zusatz einer neutralen Platinchloridlösung zu einer Lösung von Thioharnstoff als krystallinischer, rother Niederschlag abgeschieden. Unlöslich in H_2O, Alkohol und Aether. 2. $(CSN_2H_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (6) entsteht bisweilen neben der ersten Verbindung und krystallisirt in reingelben Prismen. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Thioharnstoff-Chlorsilber, $(CSN_2H_4)_2 \cdot AgCl$. Glänzende Nadeln. Setzt sich mit Jodäthyl (18) in Chloräthylthioharnstoff, $CSN_2H_4 \cdot C_2H_5Cl$, und

Thioharnstoff-Jodsilber (18), $CSN_2H_4 \cdot AgJ$, um. Letzteres bildet glänzende Krystallflitter und wird durch Wasser zersetzt.

Thionharnstoff-Silberoxyd (1), $(CSN_2H_4)_2Ag_2O + 4H_2O$. Sehr unbeständige Nadeln.

Thioharnstoff-Silberoxalat (17), $(CSN_2H_4)6C_2H_4Ag_2$. Glasglänzende Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich.

Thioharnstoff-Chlorzink (16), $(CSN_2H_4)_2 \cdot ZnCl_2$. Grosse, farblose, glänzende, zu Drusen vereinigte Prismen.

Thioharnstoff-schwefelsaures Thalliumoxydul (6), $CSN_2H_4 \cdot SO_4Tl$. Weisse, seideglänzende Nadeln.

Thioharnstoff-Zinnchlorür (58), $CSN_2H_4SnCl_2$. Zu Warzen vereinigte Prismen.

Additionsprodukte des Thioharnstoffs.

Jodmethylthioharnstoff (19), $CS(NH_2)_2 \cdot JCH_3$. Die beiden Substanzen vereinigen sich bereits in der Kälte. Prismen, welche bei 117° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Silberoxyd findet Entschweflung statt unter Bildung eines stark basischen Körpers, welchem wahrscheinlich die Formel $CSN_2H_4CH_3OH$ zukommt. Wird die wässrige Lösung von Jodmethylthioharnstoff mit Chlorsilber geschüttelt, so liefert das Filtrat mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Salz: $(CSN_2H_4CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$.

Bromäthylthioharnstoff (20), $CS(NH_2)_2 \cdot BrC_2H_5$, entsteht aus den beiden Componenten bei 100° und krystallisirt in gelblichen, hexagonalen Täfelchen. Wird beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von Ammoniak, Brommetall und Schwefelcyanäthyl zersetzt.

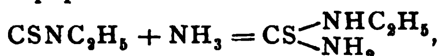
Jodäthylthioharnstoff. 1. $CSNH_2 \cdot JC_2H_5$, beim Erhitzen von gleichen Molekülen Jodäthyl und Sulfoharnstoff (21) bei 100° entstehend, ist eine undeutlich krystallinische, sehr unbeständige Substanz. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Mercaptan. Quecksilberoxyd liefert Jodquecksilber-Schwefeläthyl und Cyanamid. Durch Ammoniak entsteht Mercaptan und Guanidin. Die durch Behandlung mit Silberoxyd oder Chlorsilber entstehende Base bildet ein in anscheinend rhombischen Tafeln krystallisirendes Salz, $(CSN_2H_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. 2. $2(CSN_2H_4)_2 \cdot JC_2H_5$ (21), entsteht aus 2 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Jodäthyl und krystallisirt in glänzenden Nadeln. Beständige Verbindung.

Chloracetylthioharnstoff (21), $CS(NH_2)_2 \cdot CH_3COCl$, entsteht aus Harnstoff und Acetylchlorid bei 40°. Die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, beim Kochen wird sie zersetzt.

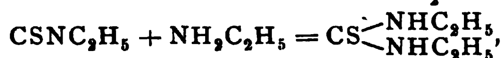
Oxalätherthioharnstoff (22), $CS(NH_2)_2 \cdot C_2O_4(C_2H_5)_2$, bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 150° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol unzersetzt löslich. Durch Wasser wird er in seine Componenten zerlegt; Ammoniak bildet Oxamid.

Thioharnstoffderivate mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen.

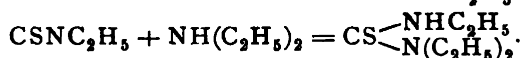
Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte des Thioharnstoffs entstehen durch Addition von Ammoniak resp. primären und secundären Aminen zu Senfölen, z. B.



$$CSNC_2H_5 + NH_3 = CS\begin{matrix} \diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix},$$

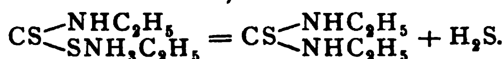


$$CSNC_2H_5 + NH_2C_2H_5 = CS\begin{matrix} \diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown NHC_2H_5 \end{matrix},$$



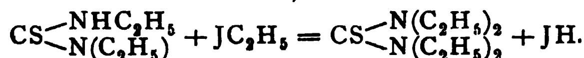
$$CSNC_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = CS\begin{matrix} \diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown N(C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Disubstitutionsprodukte lassen sich auch durch Destillation von alkylthiocarbaminsauren Monaminen darstellen, z. B.



$$CS{<}{NHC_2H_5 \atop SNH_3C_2H_5} = CS{<}{NHC_2H_5 \atop NHC_2H_5} + H_2S.$$

Tetrasubstitutionsprodukte entstehen durch direkte Addition von Jodalkylen zu dreifach substituirten Thioharnstoffen, z. B.



$$CS{<}{NHC_2H_5 \atop N(C_2H_5)} + JC_2H_5 = CS{<}{N(C_2H_5)_2 \atop N(C_2H_5)_2} + JH.$$

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder trockener Salzsäure werden die Thioharnstoffe wieder in Amine und Senföle gespalten.

Methylthioharnstoff (23), $CS{NHCH_3 \atop NH_2}$, aus Methylsenföl und Ammoniak dargestellt, krystallisirt in Prismen, welche bei 118° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Das jodwasserstoffsaure Salz (19), $C_2SN_2H_6 \cdot JH$, ist eine grossblätterige Verbindung, welche unter 100° schmilzt. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht Methylcyanamid.

Dimethylthioharnstoff (23), $CS{NHCH_3 \atop NHCH_3}$, aus Methylsenföl und Methylamin dargestellt, bildet einen dicken Syrup.

Aethylthioharnstoff (24), $CS{NHC_2H_5 \atop NH_2}$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsenföl dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol äusserst lösliche Krystalle, welche bei 113° schmelzen. Bei der Entschweflung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd entsteht Triäthylisomelamin.

Diäthylthioharnstoff (27), $CS{NHC_2H_5 \atop NHC_2H_5}$, entsteht durch Erhitzen der alkoholischen Lösung von äthylthiocarbaminsaurem Aethylamin, $CS{NHC_2H_5 \atop SNH_3C_2H_5}$, auf 110°—120° und durch Behandlung von Aethylsenföl mit Aethylamin. Krystalle, welche bei 77° schmelzen. Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird unter Abspaltung von Aethylamin Aethylsenföl gebildet. Wird durch Quecksilberoxyd in Diäthylharnstoff, durch Quecksilberoxyd bei Gegenwert von Aethylamin in Triäthylguanidin umgewandelt.

Triäthylthioharnstoff (26), $CS{N(C_2H_5)_2 \atop NHC_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Diäthylamin auf Aethylsenföl. Krystalle, welche bei 26° schmelzen. Siedet unter geringer Zersetzung bei 205°; im Vacuum unzersetzt destillirbar. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzendes Kali zersetzt ihn unter Bildung von Mono- und Diäthylamin.

Teträthylthioharnstoff (26), $CS{N(C_2H_5)_2 \atop N(C_2H_5)_2}$, wird aus dem Jodhydrat, welches durch Vereinigung von Triäthylthioharnstoff mit Jodäthyl entsteht, durch Natronlauge abgeschieden. Farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich. Spec. Gew. = 0·9345 bei 15°. Starke Base, welche Lackmus bläut und Ammoniak austreibt.

Methyläthylthioharnstoff (27), $CS{NHC_2H_5 \atop NHCH_3}$, aus Methylamin und Aethylsenföl dargestellt, ist ein krystallinisches, bei 54° schmelzendes Produkt.

Isopropylthioharnstoff (28), $S{NHC_3H_7 \atop NH_2}$. Aus Isopropylsenföl und Ammoniak dargestellt, bildet bei 157° schmelzende Blättchen.

Diisopropylthioharnstoff (28), $CS^{NHC_3H_7}_{NHC_3H_7}$, entsteht bei der Darstellung von Isopropylsenföl und krystallisirt in verfilzten, bei 161° schmelzenden Nadeln.

Butylthioharnstoff (29), $CS^{NHC_4H_9}_{NH_2}$. Die vier isomeren Harnstoffe sind aus den entsprechenden Senfölen und Ammoniak dargestellt.

Normalbutylthioharnstoff. Bei 79° schmelzende Krystalle.

Isobutylthioharnstoff schmilzt bei 90—91°. Secundärbutylthioharnstoff bildet schöne, bei 133° schmelzende Krystalle.

Tertiärbutylthioharnstoff krystallisirt in grossen Prismen, weche bei 165° schmelzen.

Ditertiärbutylharnstoff, $CS^{N(C_4H_9)_2}_{NH_2}$, aus dem entsprechenden Amin und Butylsenföl erhalten, bildet kleine, bei 162° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

Isoamylthioharnstoff (30), $CS^{NHC_5H_{11}}_{NH_2}$. Monokline Krystalle.

Hexylthioharnstoff (31), $CS^{NHC_6H_{13}}_{NH_2}$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, fettglänzenden Blättchen, welche bei 83° schmelzen.

Dihexylthioharnstoff (31), $CS^{NHC_6H_{13}}_{NHC_6H_{13}}$. Glänzende, bei 40° schmelzende Blättchen.

Secundäroctylthioharnstoff (28), $CS^{NHC_8H_{17}}_{NH_2}$, Blättchen, welche bei 114° unter Zersetzung schmelzen.

Allylthioharnstoff, Thiosinamin, $CS^{NHC_3H_5}_{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Allylsenföl (32). Er bildet weisse, rhombische (34) oder monokline (33) Krystalle, welche bei 74° schmelzen. Nicht unzersetzt flüchtig, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Behandlung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd wird Allylcyanamid (Sinamin) gebildet. Er bildet nur schwierig ziemlich unbeständige Salze. Trockener Allylthioharnstoff, absorbirt Salzsäure. Das salzsaure Platindoppelsalz, $(C_4H_8N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet rhombische Nadeln. Durch Quecksilberchlorid und Silbernitratlösung entstehen amorphe Niederschläge. Allylthioharnstoff vereinigt sich direkt mit Halogenen, Cyan und Jodalkylen.

Allylthioharnstoffbromid (35), $C_4H_8N_2S \cdot Br_2 = CS^{NHC_3H_5Br_2(?)}_{NH_2}$, entsteht durch Eintropfen von Brom in eine alkoholische Lösung des Harnstoffs und krystallisirt in kleinen, sechsseitigen, bei 147° schmelzenden Säulen. In Wasser und Alkohol löslich. Das Platindoppelsalz, $(C_4H_8N_2SBr_2)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in orangegelben Schuppen. Durch Chlorsilber und Silberoxyd wird dem Bromid leicht ein Atom Brom entzogen. Es entstehen

Allylthioharnstoffchlorobromid (35), $C_4H_8N_2S \cdot ClBr$, welches in seideglänzenden, wawellitartig angeordneten Nadeln krystallisirt. Schmp. 128—129°. In Wasser sehr leicht löslich. Sein Platindoppelsalz, $(C_4H_8N_2SBrCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in orangeglänzenden Schuppen oder Blättchen, welche durch Wasser theilweise zersetzt werden. Golddoppelsalz, $C_4H_8N_2SBrCl \cdot AuBr_3$, bildet dunkelpurpurrothe Krystalle.

Allylthioharnstoffoxybromid (35), $C_4H_8N_2SBr \cdot OH$, ist ein alkalisch reagirender Syrup.

Allylthioharnstoffjodid (36), $C_4H_8N_2SJ_2$, durch Einwirkung von Jod auf die alkoholische Lösung des Harnstoffs entstehend, bildet farblose Krystallgruppen. Es beginnt bei 90° unter Zersetzung zu schmelzen. Durch Quecksilber entsteht Chlorojodid. Kleine Krystalle.

Allylthioharnstoffcyanid (36), $C_4H_8N_2S(CN)_2$, entsteht durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung des Harnstoffs und krystallisirt in glänzenden, goldgelben, mikroskopischen Tafeln. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 100°. Durch Einwirkung von Cyansilber auf das Jodid entsteht $C_4H_8N_2SJCN \cdot AgCN$, welches ein weisses, schweres Pulver bildet.

Allylthioharnstoff-Jodäthyl (36), $C_4H_8N_2S \cdot JC_2H_5$, entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen, und bildet wasserhelle Krystalle, welche bei 72° schmelzen. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Jodamylderivat bildet zerfliessliche Krystalle.

Chlorallylthioharnstoff (39), $CS^{NHC_3H_4Cl}_{NH_2}$, bildet bei 90—91° schmelzende Krystalle. Die Bromverbindung schmilzt bei 110—111°.

Aethylallylthioharnstoff (37), $CS^{NHC_3H_5}_{NHC_2H_5}$, aus Allylsenföl und Aethylamin entstehend, ist eine ölige Masse. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{12}N_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet gelbe Krystalle.

Diäthylallylthioharnstoff (38), $CS^{NHC_3H_5}_{N(C_2H_5)_2}$, aus Allylsenföl und Diäthylamin dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zolllangen nadelförmigen Prismen, welche bei 55° schmelzen. In Wasser unlöslich, in Ligroin schwer löslich, leicht in Benzol und Alkohol.

Crotonylthioharnstoff, $CS^{NHC_4H_7}_{NH_2}$, aus Crotonylsenföl erhalten, bildet bei 85° schmelzende Krystalle.

Angelylthioharnstoff (41), $CS^{NHC_5H_9}_{NH_2}$, aus Angelylsenföl dargestellt, schmilzt bei 103°.

Thioharnstoffderivate mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen.

Aethylenthioharnstoff (42), $CS^{NH>}_{NH>}C_2H_4$, entsteht durch Kochen von Aethylendiaminsulfocarbonat mit Wasser und durch Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Aethylendiamin.



$$(C_2H_4)N_2H_4 \cdot CS_2 = CSN_2H_2 \cdot C_2H_4 + H_2S,$$



$$(C_2H_4)N_2H_4 \cdot (CNSH)_2 = CSN_2H_2 \cdot C_2H_4 + CNSNH_4.$$

Prismatische Krystalle von äusserst bitterem Geschmack, welche bei 194° schmelzen, und höher erhitzt zersetzt werden. In Alkohol leicht, in Aether schwierig löslich. Bildet mit Säuren keine Salze.

Die Quecksilberverbindung, $(C_3H_6N_2S)_2 \cdot 3HgCl_2$, ist krystallinisch. Das Platinsalz, $(C_3H_6N_2SHCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in langen Nadeln.

Aethylendithioharnstoff (43), Aethylenäther der Imidothiocarbaminsäure), $C_2H_4<^{S-C(NH) \cdot NH_2}_{S-C(NH) \cdot NH_2}$. Das bromwasserstoffsaure Salz, $C_4H_{10}N_2S_2 \cdot 2HBr$, der im freien Zustand nicht darstellbaren Base entsteht durch direkte Vereinigung von Thioharnstoff mit Aethylenbromid. Krystallisirt aus Wasser in langen, weissen Prismen oder vierseitigen Nadeln. Wenig löslich in Alkohol. Durch Alkalien wird aus der conc. wässrigen Lösung ein weisser Niederschlag gefällt, wobei zugleich der Geruch nach Mercaptan auftritt. Durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird Harnstoff und Aethylendisulfosäure gebildet.

Das salzsaure Salz, $C_4H_{10}N_4S_2 \cdot 2HCl$, bildet zu Drusen vereinigte Nadeln.

Diallyläthylendithioharnstoff (44), $(C_3H_5NHCSNH)_2 \cdot C_2H_4$, entsteht

aus Aethylsenföl und Aethylendiamin. Dickes, bräunliches Oel mit Alkohol und Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar.

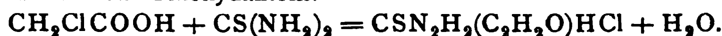
Trimethylenthioharnstoff (44), $CS{NH \atop NH}>C_3H_6$, wird durch Erhitzen von Rhodanwasserstofftrimethylendiamin erhalten. Kleine, weisse Nadeln, welche bei 198° schmelzen. In Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich, in Petroleumäther fast unlöslich.

Aethylidenthioharnstoff (45), $CS{NH \atop NH}>CHCH_3$, wird durch Erhitzen von Thioharnstoff mit Aldehyd bei 100° erhalten und bildet stärkeähnliche Körner, welche aus mikroskopischen Krystallen bestehen. In Wasser fast unlöslich, wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser wird neben seinen Componenten etwas Rhodanammonium gebildet. Die Ammoniakverbindung des

Diäthylidenthioharnstoffs (40), $CSN_2(C_2H_4)_2NH_3$, ist durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Thioharnstoff dargestellt worden. Krystalle, welche bei 180° schmelzen und intensiv bitter schmecken. In kaltem Alkohol unlöslich, wenig in heissem und siedendem Wasser.

Säurederivate des Thioharnstoffs.

Acetylthioharnstoff (6, 47), $CS{NHCOCH_3 \atop NH_2}$, entsteht beim gelinden Erwärmen von Acetanhydrid mit Thioharnstoff und durch Auflösen von Cyanamid und Thiacetsäure in Alkohol. Farblose Prismen, welche bei 165° schmelzen. In Alkohol und heissem Wasser leicht, weniger in kaltem und in Aether löslich. Mit Platinchlorid entsteht ein krystallinisches Doppelsalz, $C_3H_6N_2SO\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, in Wasser schwer löslich.


Glycolylthioharnstoff, Thiohydantoïn, $NH=C{<}{S-CH_2 \atop NH-CO}$ (48, 49).

Monochloressigsäure (50, 51) vereinigt sich beim Erwärmen mit Thioharnstoff direkt zu salzsaurem Thiohydantoïn:

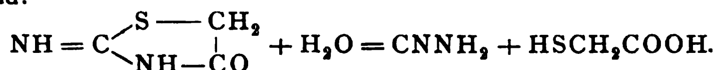
$$CH_2ClCOOH + CS(NH_2)_2 = CSN_2H_2(C_2H_2O)HCl + H_2O.$$

Durch Verdunsten einer Lösung von Cyanamid (49) und Thioglycolsäure wird die freie Verbindung erhalten:



$$CN\cdot NH_2 + SHCH_2 - COOH = CSN_2H_2(C_2H_2O) + H_2O.$$

Chloracetamid (52, 53) und Thioharnstoff liefern beim Erhitzen ebenfalls Thiohydantoïn. Zur Darstellung (54) wird am besten Chloressigsäureäther mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung gekocht, und das ausgeschiedene salzsaure Salz durch Ammoniak und Baryt zersetzt. Das Thiohydantoïn (51) krystallisirt aus heissem Wasser in weissen ¼ Zoll langen, dünnen Prismen. In kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich. Schmilzt nicht; beim Erhitzen auf 200° tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (55) auf 130° werden Glycocoll und Harnstoff gebildet; die Zersetzung geht jedoch leicht weiter unter Bildung von kohlensaurem Ammonium. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Thioglycolsäure und Cyanamid resp. Dicyandiamid:



$$NH = C{<}{S-CH_2 \atop NH-CO} + H_2O = CNNH_2 + HSCH_2COOH.$$

Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Senfölessigsäure, $CSNCH_2COOH$. Der Aethyläther dieser Säure wird beim Erhitzen des Thiohydantoïns (55) mit

Bromäthyl auf 140° gebildet. Wird Chlor (57) in die kaltgehaltene, sehr verdünnte Lösung von salzsaurem Thiohydantoïn geleitet, so entsteht die in undeutlichen Nadeln krystallisirende Hydroxylverbindung $C_3H_3N_2SO(OH)+H_2O$, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Alkalien unter Zersetzung löslich ist. Brom liefert ein unbeständiges Dibromthiohydantoïn (57), $C_3H_2Br_2N_2SO$. Thiohydantoïn wird durch Quecksilberoxyd und Bleioxyd nicht entschwefelt. Durch Einwirkung von Thioharnstoff (57) auf Chloracetylharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff entstehen schlecht charakterisirte Additionsprodukte des Thiohydantoïns.

Salzsaures Thiohydantoïn, $C_3H_4N_2SO\cdot HCl$, krystallisirt in wohlausgebildeten Prismen. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das

Platindoppelsalz, $(C_3H_4N_2SO\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, krystallisirt in spiessigen Blättern.

Isonitrosothiohydantoïn (59), $NH=C\begin{cases}S-C=N\cdot OH\\ NH-CO\end{cases}$ (58), entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Thiohydantoïn, welches mit Wasser übergossen ist. Es bildet ein schweres, blass gelblichweisses Pulver, welches aus mikroskopischen Kryställchen besteht. Löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol etc. unlöslich. Beim Erhitzen wird es ohne zu schmelzen zersetzt. In concentrirter Salzsäure unverändert löslich, wird es beim Erhitzen (58) mit verdünnter auf 115—120° unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Hydroxylamin und Oxalsäure zersetzt:



$$C_3H_3N_3SO_2+5H_2O+3HCl=CO_2+NH_4Cl+H_2S+C_2H_2O_4+NH_2(OH)HCl.$$

Bei der Reduction (58) mit Zinn und Salzsäure werden als Hauptprodukte Thioharnstoff und Glycocoll gebildet, von denen das letztere auch bei der Reduction mit Jodwasserstoff erzeugt wird. Mit Basen bildet das Isonitrosothiohydantoïn lebhaft gelb, orange und roth gefärbte Verbindungen.

Bariumverbindung, $C_3H_3N_3SO_2\cdot Ba(OH)_2+H_2O$, bildet gelbe, glänzende, tafelförmige Blätter. Durch Kochen mit Wasser oder durch verdünnte Säuren geht sie in eine rothe Verbindung über.

Silberverbindung, $C_3H_2N_3SO_2Ag\cdot Ag_2O$, ist ein dunkelbraunrother Niederschlag.

Thiohydantoïnsäure (60), $NH=C\begin{cases}S-CH_2-CO_2H\\ NH_2\end{cases}$, entsteht beim Kochen einer Lösung von monochloressigsaurem Natron mit Thioharnstoff. Weisses oder gelblich weisses Krystallpulver, selbst in siedendem Wasser schwer löslich. In Alkalien und Säuren löslich. Die Thiohydantoinsäure giebt sehr leicht Wasser ab, und wird bisweilen schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, noch leichter beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren in Thiohydantoïn umgewandelt.

Methylthiohydantoin (58), $NH=C\begin{cases}S-CH_2\\ N(CH_3)-CO\end{cases}$. Das Chlorhydrat entsteht beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Methylthioharnstoff und Chloressigsäure auf 100° und liefert auf Zusatz von Ammoniak die freie Base. Schwach gelb gefärbte Nadeln oder Prismen. In Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Kochen mit Alkalien entsteht Thioglycolsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird

Isonitrosomethylthiohydantoin (58), $C_4H_5N_2SO(NO)$, gebildet, welches ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches, schwach gelb oder roth gefärbtes Pulver bildet.

Allylthiohydantoin (61), $NH = C\begin{matrix} \diagup S \text{———} CH_2 \\ \diagdown N(C_3H_5) - CO \end{matrix}$. Das Chlorhydrat entsteht beim Erwärmen gleicher Mol. Chloressigsäure und Allylthioharnstoff in concentrirter wässriger Lösung und durch Einwirkung von Allylcyanamid auf Thioglycolsäure. Kleine, gelbliche Krystallwarzen, in heissem Wasser leicht, schwer in kaltem und in Alkohol löslich.

Das salzsaure Salz, $C_6H_8N_2SO \cdot HCl$, krystallisirt in Drusen von gelblichgrünen Nadeln oder Prismen.

Imidocarbamin-β-thiomilchsäure (58), $NH=C\begin{matrix} \diagup S-CH_2-CH_2-CO_2H \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ $+ 2H_2O$, entsteht durch Erwärmen von β-Jodpropionsäure mit Thioharnstoff und wenig Wasser bei 100°. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen, rosettenförmig geordneten Nadeln oder in zugespitzten Säulen. In kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, in Aether unlöslich. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei 175—176°. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Cyanamid und β-Thiomilchsäure. Durch Oxydation entstehen β-Sulfopropionsäure und Harnstoff.

Thioallophansäure. Als Aethyläther (62) ist vielleicht das Produkt $C_4H_8N_2SO_2$ anzusehen, welches unter Abspaltung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Thioharnstoff entsteht. Prismen.

Thiobiuret (63), $CS\begin{matrix} NHCONH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$, bildet sich beim Kochen von Amidodicyansäure mit Schwefelammonium. Breite Nadeln oder asbestartige Krystalle. Aus Alkylthiocarbamincyanamiden entstehen in analoger Weise substituirte Thiobiurete.

Dithioallophansäureäther (64), $CS\begin{matrix} \diagup NHCOSC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, entsteht bei der Behandlung einer heissen, concentrirten alkoholischen Lösung von Rhodankalium mit concentrirter Salzsäure. Ein Ueberschuss der letzteren ist zu vermeiden, um die Bildung von Thiourethan möglichst auszuschliessen.

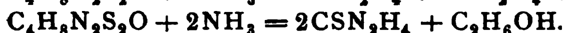


$$2CNSK + C_2H_5OH + 2HCl = C_4H_8N_2S_2O + 2KCl.$$

Der Aether bildet perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen, welche bei 170—175° unter Zersetzung schmelzen. In siedendem Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Durch Ammoniak wird er in der Kälte in Harnstoff, Aethylmercaptan und Thioharnstoff, bei 150° in Thioharnstoff und Alkohol zerlegt;



$$C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = CON_2H_4 + CSN_2H_4 + C_2H_5SH.$$



$$C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = 2CSN_2H_4 + C_2H_6OH.$$

Durch Behandlung mit Baryt wird Kohlensäure, Mercaptan und Thioharnstoff gebildet. Kochen mit Anilin erzeugt Mercaptan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff.

Thioharnstoffderivate von Ketonsäuren.

Sulfuvinursäure (65), $C_4H_4N_2O_2S + H_2O = CH-CO-CO-S-C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix}$. Das bromwasserstoffsaure Salz der Säure entsteht beim Erwärmen der concentrirten, wässrigen Lösungen von 1 Mol. Bibrombrenztraubensäure und 2 Mol. Thioharnstoff.



$$C_3H_2Br_2O_3 + CSN_2H_4 = C_3H_2O_3 + CNNH_2 + 2HBr + S.$$



$$C_3H_2O_3 + CSN_2H_4 = C_4H_4N_2SO_2 + H_2O.$$

Durch Zersetzung mit Kali wird die freie Säure erhalten. Sie krystallisirt

aus heissem Wasser in schiefen, rhombischen Tafeln oder Nadeln, welche die beiden Mol. Krystallwasser erst bei 110° verlieren. In kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in heissem. In heissem Alkohol wenig, in Aether fast unlöslich. In der Kälte scheidet sie aus der FEHLING'schen Lösung Kupferoxydul, in der Wärme Kupfer ab. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen.

Calciumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Ca$, krystallisirt in rhombischen Blättchen oder Tafeln.

Magnesiumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Mg$. Undeutliche Blättchen oder Schüppchen.

Zinksalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Zn$. Mikroskopische Nadeln.

Salzsaures Salz, $C_4H_4N_2SO_2\cdot HCl$. Krystalle.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_4H_4N_2SO_2\cdot HBr$. Krystalle.

Salpetersaures Salz, $C_4H_4N_2S_2ONO_3H + H_2O$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln. In Wasser schwerer als die vorigen löslich.

Thiomethyluracil*) (65, 66), $CS\begin{matrix}\diagup NH-C-CH_3 \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}$, entsteht beim Erwärmen von Acetessigester mit Thioharnstoff. Der sehr unbeständige Aether bildet sich analog dem β-Uramidocrotonsäureäther beim Stehen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Acetessigester mit einigen Tropfen Salzsäure. Durch sucessive Behandlung mit Kali und Salzsäure liefert er das Thiomethyluracil. Rhombische Blättchen, welche bei 300° noch nicht schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Wasser.

Silbersalz, $C_5H_5N_2OSAg$. Amorphes, gelbliches Pulver.

Thioharnstoffderivate zweibasischer Säuren.

Succinthiocarbaminsäure, Thiosuccinursäure (67), $\begin{matrix}CH_2CONHCSNH_2 \\ | \\ CH_2COOH\end{matrix}$. Durch Zusammenschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Thioharnstoff bei 140° entstehend, bildet ein gelbliches, aus kleinen Krystallschuppen bestehendes Pulver. Schmilzt bei 210·5—211°. Schwer löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Alkalien lösliche, mit den meisten andern Metallen unlösliche Salze.

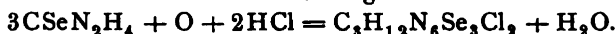
Citraconthiocarbaminsäure (67), $C_3H_4\begin{matrix}\diagup CONHCSNH_2 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$, aus Citraconsäure und Thioharnstoff dargestellt, ist ein weisses, krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 222—223° unter Zersetzung.

Selenharnstoff (68), $CSe\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}$. Derselbe entsteht beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von Cyanamid (20 Grm.) in Aether (1 Liter), welchem etwas Ammoniak zugesetzt ist. Durch Waschen mit Aether und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird er vollständig rein erhalten. Schwach rosa gefärbte Krystalle, welche langsam erhitzt bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Leicht in heissem Wasser löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 10·7 Thle., 100 Thle. Alkohol bei 18° 2·88 Thle.; 100 Thle. Aether bei 18° 0·56 Thle. Der Selenharnstoff vereinigt sich mit Halogenen und Schwefelsäure zu Additionsprodukten, welche jedoch nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Selenharnstoff bekannt sind.

$CSeN_2H_4Cl_2 + 2CSeN_2H_4 + H_2O$ (69) (Oxytriselenharnstoff). Zur Darstellung löst man 5 Grm. Selenharnstoff in der 15fachen Menge Wassers bei Gegenwart eines Tropfens Salzsäure, setzt 10 Grm. Salzsäure hinzu und filtrirt

*) Ausführliche Untersuchung: LIST, Ann. 236, pag. 1.

sofort in eine Schale. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit setzt sich die Verbindung im Laufe von 12 Stunden vollständig ab:



$$3CSeN_2H_4 + O + 2HCl = C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 + H_2O.$$

Dieselbe Verbindung entsteht beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische oder wässrige Lösung von Selenharnstoff. Braune Krystalle mit violettem Glanze. Die Verbindung beginnt bei 100°, sich zu zersetzen, bei 150° zerfällt sie in Chlorammonium, Cyanammonium, Kohlenoxyd und Wasser. Durch Alkalien wird sie unter Bildung von Selenharnstoff, Cyanamid, Selen und Salzsäure zersetzt. Beim längeren Stehen mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht die Verbindung

$CSeN_2H_4Cl_2 + CSeN_2H_4$, welche gelbe Krystalle bildet. Durch Einwirkung von Barytwasser zerfällt sie in Selenharnstoff, Cyanamid, Selen und Salzsäure.

Bromverbindung (69), $CSeN_2H_4Br_2 + 2CSeN_2H_4 + H_2O$, bildet ebenfalls braune Krystalle mit violettem Glanze.

Jodverbindung (69), $CSeN_2H_4J_2 + CSeN_2H_4$. Orangegelbe Krystalle, welche durch Alkalien zersetzt werden.

Schwefelsäureverbindung (69), $CSeN_2H_4 \cdot SO_4 + CSeN_2H_4 + 2H_2O$, entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer gesättigten Lösung von Selenharnstoff in Wasser. Zinnoberrothe Krystalle mit blauem Glanze. Die Mutterlaugen enthalten einen in weissen Blättchen krystallisirenden Körper:



$$CSeN_2H_4 \cdot SO_4 + CSeN_2H_4 + H_2O.$$

A. WEDDIGE.

Harze.*) Die Harze finden sich fast in jeder Pflanze und zwar kommen sie in allen Theilen derselben mit Ausnahme des Cambiums vor. Die Cerealien sind als harzfrei anzusehen.

*) 1) WIESNER, Jahresber. 1865, pag. 627. 2) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 134, pag. 265; 138, pag. 61; 139, pag. 77. 3) Botan. Zeit. 1856, pag. 315. 4) PRINGSHEIM's Jahrb. Bd. 3. 5) WIESNER, Sitzungsber. d. k. Acad. Wien, Bd. 51. 6) FRANCHIMONT, Flora 1871, No. 15. 7) BARTH, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 508. 8) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 139, pag. 83. 9) HIRSCHSOHN, Jahresber. 1875, pag. 859. 10) JOHNSTON, Philos. Trans. 1840, pag. 350. 11) FLÜCKIGER, Pharmacognosie 1883, pag. 62. 12) BRACONNOT, Ann. chim. phys. 68, pag. 69. 13) SCHWANERT, Ann. 128, pag. 123. 14) WILL u. BÖTTGER, Ann. 58, pag. 269. 15) CIAMICIAN, Ber. 12, pag. 1658. 16) MOSS, Jahresber. 1873, pag. 867; GOLDSCHMIDT, Ber. 1878, pag. 850. 17) GOLDSCHMIDT, Ber. 1878, pag. 850. 18) HIRSCHSOHN, Jahresber. 1876, pag. 117. 19) LAURENT, Ann. chim. phys. (2) 66, pag. 314. 20) BONASTRE, Journ. Pharm. (2) 10, pag. 199. 21) BAUP, Ann. 80, pag. 312. 22) HLASIWETZ, Ann. 71, pag. 23; FLÜCKIGER, Pharmacogn. 1883, pag. 48; MAISCH, Americ. J. pharm. (4) 1, pag. 232. 23) PELLETIER, Bull. Pharm. 4, pag. 52; JOHNSTON, Phil. Trans. 1840, pag. 368; BLEY u. DIESEL, Arch. Pharm. (2) 43, pag. 304; FLÜCKIGER, Schweiz. Wochenschr. 1869, No. 8. 24) KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 115, pag. 113; 119, pag. 136; ASCHOFF, Jahresber. 1861, pag. 400; WIESNER, ebend. 1872, pag. 1060; THEEGARTEN, ebend. 1874, pag. 922. 25) RUMP, Ber. 1878. 26) UNVERDORBEN, POGGEND. Ann. 17, pag. 179; VAN DER VLIET, Journ. pr. Chem. 18, pag. 411. 27) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 134, pag. 265. 28) E. KOPP, Compt. rend. 19, pag. 1269. 29) CIAMICIAN, Ber. 1878, pag. 274. 30) FLÜCKIGER, FEHLING's N. Handwb. d. Ch. 2, pag. 384; FLÜCKIGER u. HANBURY, Pharmacographia 1879, pag. 612. 31) POSSELT, Ann. 69, pag. 71. 32) PROCTER, Jahresber. 1851, pag. 528. 33) FEHLING, Ann. 40, pag. 110. 34) STRAUSS, Ann. 148, pag. 148. 35) BRIX, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 507. 36) FLÜCKIGER, Jahresber. 1867, pag. 728. 37) WAYNE, Jahresber. 1874, pag. 1039. 38) UNVERDORBEN, SCHWEIGG. Journ. 59, pag. 460; BERZ. Jahresber. 11, pag. 265; FILHOL, Journ. Pharm. (3) 1, pag. 301, 507; Ann. 44, pag. 323; SCHEIBLER, Ann. 113, pag. 339; HIRSCHSOHN, Arch. Pharm. (3) 10, pag. 91. 39) VIOLETTE, Jahresber. 1866, pag. 626. 40) SCHEIBLER, Ann. 113, pag. 338. 41) THOMSON, Ann. 47, pag. 351. 42) MUIR, Jahresb. 1874, pag. 923. 43) REMIE, J. chem. soc. 39, pag. 240. 44) DULK, Journ. pr. Chem. 45, pag. 16; Jahresber. 1847/1848, pag. 740. 45) FRANCHIMONT, FEHLING's N. Handwb. d. Ch. 2, pag. 919.

In unseren Klimaten enthalten die Coniferen die grösste Menge Harz, theils in ihren Rinden, theils im Splintholz. Die grössten Producenten sind gewisse Pflanzen der Tropen, von welchen die meisten Harze des Handels abstammen.

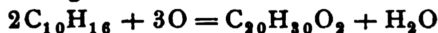
46) THORNSON, Ann. 47, pag. 351. 47) JOHNSTON, Journ. pr. Chem. 26, pag. 145; HERBERGER, Repert. Pharm. 38, pag. 17; 50, pag. 138. 48) GLÉNARD u. BOUDAULT, Ann. 48, pag. 343; BLYTH u. HOFMANN, Ann. 53, pag. 326. 49) BLUMENAU, Ann. 67, pag. 127. 50) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 134, pag. 283. 51) BÖTSCH, Monatsh. f. Chem. 1, pag. 609. 52) STENHOUSE, Ann. 35, pag. 304; DEVILLE, Ebend. 71, pag. 352. 53) ROSE, Ann. 13, pag. 192; 32, pag. 297; Ann. 40, pag. 307; HESSE, Ebend. 29, pag. 136. 54) BURI, Jahresber. 1876, pag. 911; BAUP, Ann. 80, pag. 312; JOHNSTON, Ebend. 44, pag. 338. 55) HESSE, Ann. 192, pag. 180. 56) CIAMICIAN, Ber. 11, pag. 1344. 57) BAUP, Jahresber. 1851, pag. 528. 58) FLÜCKIGER, Jahresb. 1875, pag. 860. 59) Ders., Repert. Pharm. (3) 24, pag. 221. 60) STENHOUSE u. GROVES, Ann. 180, pag. 253. 61) HARTZER, Ber. 9, pag. 314. 62) FLÜCKIGER, Viertelj. pr. Pharm. 17, pag. 82; Ders., Jahresb. 1872, pag. 801; ROSE, POGG. Ann. 33, pag. 52; 53, pag. 369; HESSE, Ann. 192, pag. 182. 63) BRACONNOT, Ann. Chim. 68, pag. 44. 64) JOHNSTON, Journ. pr. Chem. 26, pag. 145. 65) HLASIWETZ, Jahresber. 1867. 66) PELLETIER, Bull. Pharm. 4, pag. 97; HIRSCHSOHN, Jahresber. 1875, pag. 859. 67) MÖSSMER, Ann. 119, pag. 257. 68) FFLÜCKIGER, Pharmacogn. 1883, pag. 55. 69) MÖSSMER, Ann. 119, pag. 260. 70) KACHLER, Ber. 4, pag. 39. 71) SOMMER, Arch. Pharm. 148, pag. 3. 72) HLASIWETZ u. BARTH, Wien. Akad. Ber. 49, pag. 203. 73) GOLDSCHMIDT, Ber. 11, pag. 850. 74) HADELICH, J. pr. Chem. 87, pag. 321; Jahresber. 1862, pag. 466. 75) LANDERER, Repert. 52, pag. 94; 56, pag. 83. 76) SCHÖNBEIN, Jahresber. 1847/48, pag. 742. 77) SCHIFF, Ann. 120, pag. 208. 78) SCHÖNBEIN, Jahresber. 1867, pag. 133. 79) Ders., Zeitschr. f. anal. Chem. 8, pag. 67; SCHAER, ebend. 9, pag. 93, 430. 80) SCHÖNN, Zeitschr. f. anal. Chem. 9, pag. 210. 81) WURTZ, Ann. 144, pag. 122; HLASIWETZ, Ann. 106, pag. 361. 82) VÖLKEL, Ann. 89, pag. 374; LIEBEN u. ZEISEL, Monatsh. f. Chem. 3, pag. 118; Ber. 14, pag. 932. 83) BÖTSCH, Monatsh. f. Chem. 1, pag. 615. 84) BÜCHNER, Ann. 45, pag. 94. 85) CHRISTISON, Ann. 76, pag. 344. 86) NEES v. ESENBECK u. MARQUART, Ann. 13, pag. 286; UNVERDORBEN, POGGENDORF's Ann. 14, pag. 119. 87) PRESCHERN, Diss. Rostock, 1874. 88) HERTZ, Arch. Pharm. 1876, pag. 234. 89) WERNER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1862, pag. 588; Jahresber. 1862, pag. 461; FLÜCKIGER, Arch. Pharm. 212; Ders., Jahresber. 1876, pag. 907. 90) GUIBOURET, Jahresber. 1876, pag. 907. 91) FLÜCKIGER, Pharm. J. Trans. 8, pag. 725; Ders., Jahresber. 1877, pag. 967. 92) BRIX, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 516. 93) SANDROCK, Arch. Pharm. (2) 64, pag. 160; KAYSER, Ann. 51, pag. 81; A. F. STEVENSON, Pharm. J. Trans. (3) 10, pag. 644. 94) WEPPEN, Arch. Pharm. (2) 87, pag. 153; PLANCHE, Journ. Pharm. (2) 13, pag. 165; ZWINGMANN, Diss. Dorpat, 1857. 95) BUCHNER, Repert. Pharm. 65, pag. 159; LANDERER, Ebend. 71, pag. 240; 92, pag. 242; JOHNSTON, Ebend. 81, pag. 370. 96) MASING, Jahresber. 1875, pag. 861. 97) MACAIRE, Ann. 4, pag. 262. 98) STILLMANN, Ber. 13, pag. 756. 99) GENTH, Ann. 46, pag. 125. 100) JOHNSTON, Phil. Trans. 1839, pag. 132. 101) FLÜCKIGER, Arch. Pharm. (3) 19, pag. 170. 102) LEWY, Ann. chim. phys. (3) 10, pag. 374. 103) BONASTRE, Journ. Pharm. (2) 18, pag. 97; Ann. 3, pag. 147. 104) BRÜCKNER, Jahresber. 1867, pag. 728. 105) RUICKHOLDT, Arch. Pharm. (2) 41, pag. 1. 106) BRACONNOT, Ann. Chim. 68, pag. 60; HECKMEIJER, Jahresber. 1858, pag. 482. 107) STENHOUSE, Ann. 35, pag. 306. 108) FLÜCKIGER, Pharmacogn. 1883, pag. 41. 109) KURBATOW, Ann. 173, pag. 1. 110) PELLETIER, Ann. Chim. 79, pag. 90; JOHNSTON, Phil. Trans. 1840, pag. 352; HIRSCHSOHN, Jahresber. 1875, pag. 860. 111) TERREIL u. WOLFF, Bull. chim. 33, pag. 435. 112) ATTFIELD, Jahresber. 1863, pag. 557. 113) KACHLER, Ber. 2, pag. 512. 114) KRAUT, Ann. 152, pag. 129. 115) DELAFONTAINE, Zeitschr. Ch. 1869, pag. 156. 116) STOLTZE, Berl. Jahrb. 25, pag. 2, 24. 117) PEREIRA, Ann. 77, pag. 309. 118) STENHOUSE, Ann. 77, pag. 306. 119) HARRISON u. MAISCH, Jahresber. 1875, pag. 856. 120) SCHARLING, Ann. 97, pag. 70. 121) OUDEMANS, Ann. 170, pag. 213. 122) ARATA, Jahresber. 1878, pag. 984. 123) JOHNSTON, Phil. Trans. 1840, pag. 361; BRANDES, TROMMSDORFF's N. Journ. (2) 2, pag. 97. 124) PRZECISZEWSKI, Dissert., Dorpat 1862. 125) UNVERDORBEN, SCHWEIGG. Journ. 60, pag. 82; GIESE, SCHERRER's Journ. 9, pag. 536; JOHNSTON, Journ. pr. Ch. 17, pag. 157. 126) JESSLER, Viertelj. pract. Pharm. 17, pag. 266; Ders., Jahresber. 1868,

Es ist schwierig, die Harze zu definiren, da sie chemisch keine einheitlichen Körper bilden, sondern Gemenge von Stoffen, welche durch regressive Umwandlung in der Pflanze entstehen. Die integrirenden Bestandtheile der Harze sind die Harzsäuren, saure, kohlenstoffreiche Substanzen, welche aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure austreiben und sich mit Alkalien zu in Wasser schäumenden Verbindungen, sogen. Harzseifen verbinden. Neben den Harzsäuren finden sich ätherische Oele, welche nach WIESNER (1) in der Pflanze durch Sauerstoffabspaltung aus den Harzen entstehen, während sie an der Luft durch Oxydation verharzen. Gummiarten, bisweilen Zimmt- und Benzoesäure, Cellulose, Gerbstoffe, Huminkörper sind häufige Begleiter des Harzes.

Unsere Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung der Harze sind noch unzureichend. Jedenfalls gehören sie nach ihrer Herkunft verschiedenen chemischen Gruppen an, doch ist ihre Beziehung zur aromatischen Reihe durch die hervorragenden Arbeiten von HLASIWETZ und BARTH nachgewiesen. Diese erhielten durch Oxydation der Harze mit schmelzenden Kalihydrat hauptsächlich Phenole und aromatische Oxysäuren (2). Ihrer elementaren Zusammensetzung nach gehören die Harze zu den sauerstoffärmsten Pflanzenstoffen.

Die Entstehungsweise der Harze ist ebenfalls noch dunkel. Die Pflanzenphysiologen und Chemiker geben verschiedene Erklärungen. Auf Grund mikroskopischer Befunde schliessen einige Botaniker [KARSTEN (3), WIGAND (4) u. A.], dass einige Harze durch Desorganisation der Zellwände entstehen, also Umwandlungsprodukte der Cellulose seien. WIESNER (5) glaubt, dass auch die Stärkekörner des Zellinhalts das Material zur Harzbildung abgeben. Da die Harze, welche aus der Cellulose und den Stärkekörnern entstehen, Gerbstoff enthalten, so schliesst er weiter, dass dieser ein Mittelglied von Kohlehydraten und Harzen sei. FRANCHIMONT (5) interpretirt seine Beobachtungen dahin, dass die Harze weder der Cellulose noch den Stärkekörnern ihre Entstehung verdanken, sondern Substanzen, welche Spaltungsprodukte von Glycosiden oder Gerbsäuren durch die Luft sind. Nicht mit Unrecht, denn für die Gummiharze ist das sehr wahrscheinlich, da sie dieselben Zersetzungsprodukte liefern, die auch aus Gerbstoffen, Phlobaphenen und Verbindungen von der Natur des Quercetins, Morins, Maclurins u. s. w. gewonnen werden. Zu ganz anderen Schlüssen kommen die Chemiker. Diese lassen die Harze entweder aus den ätherischen Oelen, den Terpenen, welche mehr oder weniger dieselben begleiten oder aus den Aldehyden entstehen.*)

Die ätherischen Oele verwandeln sich mit der Zeit an der Luft in harzartige feste Stoffe. Die Gleichung:



$$2C_{10}H_{16} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$$

---

pag. 107. 127) HARRISON, Arch. Pharm. (3) 6, pag. 541; MAISCH, Ebend., pag. 545. 128) v. MILLER, Ann. 188, pag. 184; 189, pag. 356. 129) SCHIEL, Ann. 115, pag. 96. 130) SMITH, Jahresber. 1876, pag. 370. 131) BRUGLANTS, Ber. 8, pag. 1463. 132) Ders., Ber. 11, pag. 448. 133) SCHREDER, Ann. 172, pag. 93. 134) VOGEL, Jahresber. 1869, pag. 785. 135) CURIE, Jahresber. 1874, pag. 921. 136) KELBE, Ann. 210, pag. 12. 137) TILDEN, Ber. 13, pag. 1604. 138) ARMSTRONG u. TILDEN, Ber. 12, pag. 1761. 139) RENARD, Bull. soc. chim. 36, pag. 215. 140) KELBE, Ber. 11, pag. 2174. 141) ANDERSEN, Jahresber. 1869, pag. 787; TICHBORNE, Ebend., pag. 786. 142) BUSSE, Ber. 9, pag. 830. 143) DEVILLE, Ann. 44, pag. 304. 144) KOPP, Jahresber. 1847/48, pag. 736; SCHARLING, Ann. 97, pag. 71. 145) HOSTMANN u. FLÜCKIGER, Jahresber. 1875, pag. 862. 146) STENHOUSE, Ann. 57, pag. 84; Phil. Mag. 28, pag. 440.

*) Den ersten Versuch die Entstehung der Harze gesetzmässig zu erklären, hat HELDT gemacht. Ann. 63, pag. 48.

kann als Ausdruck für diesen Process gelten. Erhitzt man Terpentin und Lavendöl mit alkoholischem Kali, so erhält man Harze von der Formel $C_{20}H_{30}O_3$. Campher und Wachholderöl geben, ebenso behandelt, ein Harz von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ (7). Die Entstehung aus Aldehyden ist schon längst bekannt (8). Behandelt man Aldehyde mit Kalihydrat oder Phosphorsäureanhydrid, so verwandeln sich dieselben in Harze. HLASIWETZ erhielt z. B. aus dem Bittermandelöl ein Harz, das dem Benzoeharz in Zusammensetzung und Verhalten sehr ähnlich war und dieselben Zersetzungsprodukte lieferte. Eine Anleitung sur qualitativen Analyse hat HIRSCHSOHN, FRESENIUS 17, pag. 256 gegeben. Man theilt die Harze nach ihren Gemengtheilen in 3 Gruppen ein:

1. Balsame oder flüssige Harze. Diese enthalten neben festem Harz beträchtliche Mengen ätherischen Oels und bilden dickflüssige Körper von starkem Geruch und Geschmack. Beim längeren Liegen werden sie fest, indem ein Theil des ätherischen Oels verdunstet, ein Theil sich durch Oxydation in festes Harz verwandelt. Man kann das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser vom Harz trennen.

2. Eigentliche Harze oder Hartharze. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger fest und meist von glasartigem Bruch. Ihr spec. Gewicht ist grösser als das des Wassers und steigt bis auf 1·3. Der Schmp. schwankt zwischen 75—360°. In Wasser sind sie unlöslich. Ihre Löslichkeit in Alkohol ist verschieden. Aetherische Oele, Benzol, Schwefelkohlenstoff, auch Aether und Chloroform werden mit Erfolg zu ihrer Lösung verwendet. Schmelzendes Kali verwandelt die Harze in Glieder der aromatischen Reihe, nur die zu den Terpenen in Beziehung stehenden widerstehen seiner Einwirkung.

3. Gummiharze oder Schleimharze enthalten neben Harzen schwankende Mengen von Gummi oder Pflanzenschleim und einem ätherischen Oele, das ihnen starken Geruch ertheilt. Sie bilden meist undurchsichtige Massen. Vom Gummi oder Pflanzenschleim trennt man das Harz und das flüchtige Oel durch Alkohol, welches diese löst oder durch Wasser, welche jene aufnimmt.

Die Anwendung der Harze ist eine mannigfaltige. Sie werden in der Medicin und der Parfümerie, zur Darstellung von Firnissen und als Harzseifen, zur Leimung des Papiers u. s. w. verarbeitet.

Da eine Eintheilung der Harze vom chemischen Gesichtspunkte aus bislang nicht ausführbar ist, so habe ich, dem Beispiel BEILSTEIN's folgend, die Harze nach dem Alphabet geordnet. Eine botanisch-systematische Eintheilung der wichtigsten Harze hat WIESNER gegeben (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs 1873).

Ammoniakgummi. Dieses Gummiharz ist der getrocknete Milchsaft von *Dorema armeniacum* DON., einer in den westasiatischen Steppen (Persien) vorkommenden Umbellifere. Er quillt freiwillig aus dem Stengel und den Wurzeln und erstarrt an der Luft in Körnern und Massen, welche schon in der Hand weich werden, einen starken, eigenthümlichen Geruch und einen scharfen, bitteren Geschmack besitzen. Das Gummiharz (9) enthält 55—60§ in Aether und Ligroïn lösliche Harze von der Formel $C_{40}H_{25}O_9$ (10), 0·4§ schwefelfreies, ätherisches Oel, welches bei 25 Millim. Säulenlänge 5°, 8′ rechts dreht, 23§ Gummi und Bassorin, 3§ Asche und 6§ Wasser (12). Mit KOH geschmolzen entstehen Resorcin und Protocatechusäure (3). Löst man das Harz in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·35 und kocht kurze Zeit, so erhält man Camphresinsäure (13). Bei längerer Einwirkung starker Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin = Styphninsäure (14). Bei der Reduction mit Zinkstaub wurde hauptsächlich ein bei 235° siedender Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20}$, erhalten neben m- und p-Xylol, m-Aethyltoluol und o-Aethylphenolmethyläther (15). Das aus Marocco stammende, sogen. afrikanische Ammoniakgummi

enthält 67·8 % Harz, 9 % Gummi und Bassorin, 4·3 % ätherisches Oel gemengt mit Wasser und 18·9 % Unlösliches (16).

Mit dem fünffachen Gewicht Aetzkali geschmolzen entsteht Resorcin neben einer Säure, $C_{10}H_{10}O_6$, die in wenig Wasser löslich ist. Die Auflösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung. HIRSCHSOHN erhielt bei der trockenen Destillation Umbelliferon. Unterschied von dem persischen Ammoniak (18).

Animeharz wird von der in Westindien heimischen *Hymenaea Courbaril* L., einer Papilonacee, geliefert. Blassgelbe, durchscheinende Stücke mit glasigem Bruche. Spec. Gew. 1·028—1·03. In der Hand erweicht es, erwärmt, verbreitet es einen angenehmen aromatischen Geruch. Es löst sich in Terpentinöl, Benzol und warmem, wässerigem Ammoniak. Mit Alkohol behandelt, löst sich ein Theil des Harzes und das ätherische Oel. Der Rückstand scheidet sich mit siedendem Alkohol behandelt in feinen, weissen Nadeln, deren Formel $C_{40}H_{32}O$ ist, aus (19).

Arbol-a-brea-Harz ist wahrscheinlich ein Produkt von *Canarium album* R., einer auf den Philippinen vorkommenden Amyridee. Ein graugrünes, klebriges, schwerschmelzendes Harz. In 100 Thln. sind 7 Thle. ätherisches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, 61 Thle. in Alkohol leicht lösliches und 25 Thle. darin unlösliches Harz enthalten (20). Letzteres ist in Breïn, Bryoïdin, Breïdin und Amyrin gespalten worden (21).

Asa foetida, Stinkasant, Teufelsdreck wird aus *Scorodosma foetidum* BUNGE (= *Ferula asa foetida* L.), einer Umbellifere, einer Steppenpflanze des aralcaspischen Gebiets, gewonnen. Sie ist der Milchsaft, welcher durch Einschnitt in die Wurzel hervorquillt und erhärtet. Das ursprünglich weisse Harz färbt sich an der Luft rosenroth, violett oder gelbbraun. Bei 0° ist es zerreiblich. In der Hand wird es weich und schmilzt, bei höherer Temperatur einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch verbreitend. Dieser rührt von dem ätherischen Oele her.

Das rohe Harz enthält wechselnde Mengen Harz, 10—70 %, ein flüchtiges, ätherisches Oel, 3—9 %, Gummi und krystallisirbare Ferulasäure (22). Trocken destillirt tritt neben gefärbten Oelen Umbelliferon auf; mit KOH geschmolzen liefert es Resorcin, Protocatechusäure und flüchtige Fettsäuren (2). Das ätherische Oel ist schwefelhaltig. Seine Analyse deutet auf ein Gemenge von $C_6H_{10}S$ und $(C_6H_{10})_2S$ hin. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 135—140° C., löst sich in 2000 Thln. Wasser und leicht in Aether und Alkohol. Spec. Gew. 0·915. Drehungsvermögen + 13—19°. Versetzt man die alkoholische Lösung des rohen Oels mit $PtCl_4$, so entstehen gelbe bis braune Niederschläge. $HgCl_2$ erzeugt eine weisse Fällung, welche mit Alkohol behandelt zum Theil krystallinisch wird. Salpetersäure oxydirt das Oel zu Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure.

Bdellium ist ein Gummiharz von *Balsamodendron africanum*, ARN. (= *Heudelotia africana* GUELL. et PER.), heimisch in Senegambien, und *Bals. Mukul* HOOK, in Indien. Gelbe auch rothbraune, klebrige Masse von myrrhenartigem Geruch und Geschmack (23).

Benzoëharz. Dieses entstammt der Rinde von *Styrax Benzoïn* DRYAND. (*Benzoïn officinale* HEYNE), einem Baume, welcher in Cambogdia, Siam, Cochinchina und auf den Sundainseln Sumatra, Java, Borneo heimisch ist. Es kommt in drei Handelssorten vor, entweder in kleinen rundlichen, röthlichgelben, inwendig glanzbrüchigen Stücken als Benzoë in lacrimis oder amygdaloïdes (Mandelbenzoë von Siam) oder in grösseren, röthlichgrauen Massen ohne glänzenden Bruch als Benzoë in massis (Sumatrabenzoë) oder als Gemenge beider Arten. Man verwendet das Benzoëharz zur Darstellung von Benzoësäure, deren es 14—18 % enthält. In einigen Benzoëarten von Sumatra kommt neben Benzoësäure auch Zimmtsäure, diese sogar oft allein, vor (24). Aus der Siambenzoë ist Vanillin isolirt worden (25).

Das Benzoëharz hat einen angenehmen Geruch und einen süsslich scharfen

und balsamischen Geschmack. Es ist ein Gemenge von mehreren Harzen, von welchen das α, β, γ und δ-Harz näher definirt sind (26). Durch Kochen mit Sodalösung löst sich die Benzoësäure und das γ-Harz, welches in der Siedehitze durch Salzsäure gefällt wird. Den Rückstand behandelt man mit Aether. Es gehen das α- und δ-Harz in Lösung. Letzteres scheidet sich nach längerem Stehen ab. Das zurückbleibende β-Harz wird durch Auflösen in siedendem Alkohl gereinigt.

α-Harz enthält 71·9 ♯ C und 7·2 ♯ H. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in KOH, Alkohol und Aether. Mit Bleizucker entsteht in der alkoholischen Lösung eine Fällung.

β-Harz enthält 70·4 ♯ C und 6·7 ♯ H. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in KOH und Alkohol.

γ-Harz enthält 74·4 ♯ C und 8·5 ♯ H. Löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Kocht man das α-Harz längere Zeit mit kohlensaurem Kali, so geht es in das γ-Harz über

Die verschiedenen Modificationen des Benzoëharzes liefern mit Kalihydrat geschmolzen dieselben Oxydationsproducte: Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und flüchtige Fettsäuren (27). Bei der trocknen Destillation des säurefreien Harzes erhält man Benzoësäure, Phenol, Styrol (5 ♯) und andere Substanzen (28). Mit Zinkstaub erhitzt, treten Toluol, o-Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin auf (29). In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Benzoë mit carmoisinrother Farbe; Salpetersäure oxydirt sie zu Pikrinsäure, Benzoëresinsäure, Benzoësäure, Benzaldehyd und Blausäure.

Canadabalsam (30) ist ein Terpentin von klarer, hellgelber, schwach ins Grünliche spielender Farbe. Product von *Abies balsamea* MARST, *(Pinus balsamea)*, *Abies Fraseri* PURSH und *Abies canadensis* in den Wäldern von Canada und den angrenzenden Gebieten der Vereinigten Staaten.

Es enthält ein in Benzollösung linksdrehendes Harz, welches sich in absolutem Alkohol und Aceton nicht vollkommen löst und 24 ♯ eines bei 167° C. siedenden Terpens von der Formel $C_{10}H_{16}$, welches links dreht und mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung eingeht.

Copaïvabalsam. Dieser Balsam ist den Copaifera-Arten eigenthümlich, welche über Süd-Amerika verbreitet sind. Er wird hauptsächlich in Brasilien gewonnen durch Einschnitte in den Stamm von *Copaifera multijuga* HAYNE. Seine Farbe ist hellgelb bis goldgelb. Zäh bis dünnflüssig. Er besitzt einen unangenehmen aromatischen Geruch und einen bitteren, scharfen und kratzenden Geschmack. Spec. Gew. 0·91—0·99. Alle Copaïvabalsame mit Ausnahme des geringwerthigen Maracaibobalsams drehen die Polarisationsebene nach links. Sie enthalten Harze (31), Copaivasäure $C_{20}H_{30}O_2$ und 30—80 ♯ (32) eines ätherischen Oels, sogen. Copaivaöl. Nicht in allen Balsamen konnte eine krystallisirbare Säure nachgewiesen werden. FEHLING fand in einem Balsam, welcher lange Zeit gelegen hatte, eine Säure von der Formel $C_{20}H_{28}O_3$, die Oxycopaivasäure (33). STRAUSS (34) und BRIX (35) isolirten aus dem Maracaibo-Balsam ein Terpen, $C_{20}H_{32}$, drei Harze und Metacopaivasäure, $C_{22}H_{34}O_4$.

Der Copaivabalsam ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen, in Aether, Essigäther und in Ligroïn (36). Letzteres Lösungsmittel löst Ricinusöl nicht, womit er oft verfälscht wird (37). In Ammoniak und Kalilauge löst er sich nur bei reichlichem Gehalt an Säure klar auf. Mit Aetzkalk ($\frac{1}{16}$) oder Magnesia ($\frac{1}{8}$) zerrieben erhärtet er nach Stunden zu einem consistenten Teige.

Copal. Dieser wird in Afrika, Neuseeland und Süd-Amerika gefunden und zwar von Bäumen der verschiedensten Gattungen. Er scheidet sich theils zwischen der Rinde und dem Holze theils unter den Pfahlwurzeln ab. Im Handel kennt man folgende 4 Sorten:

1. Ostafrikanischer auch ostindischer oder Bombay Copal genannt, weil er oft auf ostindischen Schiffen verfrachtet wird. Er wird an der Südostküste zwischen Pangane und Cap Delgado aus den jüngsten Erdschichten gegraben. Man betrachtete ihn als ein recent-fossiles Harz, welches nach KLOTZSCH's Ansicht von *Trachylobium massambicense* KLOTZSCH und *T. Hornemannianum* HAYNE stammt.

2. Westafrikanischer. Dieser wird ebenfalls ausgegraben und findet sich an der Westküste Afrika's zwischen dem 8. Grad. n. B. und 14. Grad s. B., welche eine Ausdehnung von 700 geographischen Meilen besitzt. Ueber die Herkunft ist man noch im Unklaren. Nach der Beschaffenheit der Copalstücke ist es sehr wahrscheinlich, dass dieselben durch die Flüsse nach der Küste befördert worden und dass also die producirenden Bäume im Innern des Landes zu suchen sind.

3. Kauriecopal ist ein Produkt von *Dammara australis* DON, dem *Yellow Pine* auf Neuseeland und von *Dammara ovata* MOORE, Neu-Caledonien. Er tritt aus den Blättern und Stämmen aus und fliesst an der Wurzel in grossen Klumpen zusammen. Wo früher Kauriewälder standen, findet man ihn in Massen als recent-fossiles Harz, das allein die Handelswaare bildet.

4. Südamerikanischer. Soweit bis jetzt mit Sicherheit bekannt ist, wird er von den Bäumen der Gattungen *Hymenaea* und *Trachylobia* geliefert.

Am eingehendsten untersucht sind der afrikanische und der Kaurie-Kopal. Aus dem afrikanischen Copal sind 5 Harze isolirt worden (38).

Extrahirt man den Copal mit 67$\%$ Alkohol, so gehen α- und β-Harz in Lösung. Diese wird mit Kupferacetat versetzt. Es fallen die Kupfersalze beider Harze; behandelt man diese mit Aether, so nimmt derselbe die α-Verbindung auf. Das bei der Behandlung mit Weingeist Ungelöste wird mit absolutem Alkohol behandelt, dieser nimmt noch α- und β- neben γ-Harz auf. Aus der Lösung wird durch überschüssige, concentrirte Kalilauge β- und γ-Harz ausgeschieden. Die Ausscheidung wird mit H_2SO_4 behandelt und die freien Harze mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei nur das β-Harz in Lösung geht.

Das bei der Extraction mit absolutem Alkohol zurückgebliebene Harz wird mit der halben Menge KOH und 76$\%$ Alkohol ausgekocht, wodurch noch ein Rest des γ-Harzes gelöst wird. Es bleibt die Kaliumverbindung des δ-Harzes und das ε-Harz zurück. Jenes wird von 25$\%$ Alkohol aufgenommen, worin dieses unlöslich ist.

Das α-Harz, $C_{40}H_{62}O_5$, ist löslich in absolutem Alkohol, Alkohol von 72$\%$ und Aether.

Das β-Harz enthält 77·0$\%$ C und 10·0$\%$ H. Es ist sehr weich, schmilzt unter 100° und in Alkohol, Aether und Terpentinöl äusserst löslich.

Das γ-Harz, $C_{40}H_{62}O_3$, ist ein Pulver, löslich in absolutem Alkohol und Aether. Das δ-Harz schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung und ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

Das ε-Harz, $C_{40}H_{62}O_2$, ist indifferent, hart, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Der Copal des Handels ist von gelber bis bräunlicher, zuweilen auch röthlicher Farbe; ziemlich hart und spröde, von muschligem und dabei glasplitterigem

Bruch, ohne Geruch und Geschmack. Spec. Gew. 1·045—1·139. Schmp. 180° bis 340°. Der Copal im jungen Zustande ist unlöslich in wasserhaltigem Weingeist, schwer löslich in absolutem Alkohol; setzt man aber Campher hinzu, so steigt die Löslichkeit beträchtlich, ebenso wenn man den Copal fein gepulvert 1—2 Jahre liegen lässt, wobei er Sauerstoff aufnimmt, oder ihn längere Zeit schmilzt. In Aether quillt er gallertartig auf und löst sich dann in Weingeist. Chloroform löst ihn reichlich, Benzol langsam, ätherische Oele und Schwefelkohlenstoff nur theilweise. In Ammoniak quillt er gallertartig auf; conc. Kalilauge löst ihn in der Wärme klar auf. Erhitzt man ihn unter Druck auf 350—400°, so wird er in Benzol, Terpentin und fetten Oelen löslich (39). Die besten Lösungsmittel sind das aus ihm selbst gewonnene Oel und das Kautschuköl.

Destillirt man den Copal, so erhält man ein Oel, das zur Hälfte aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, entsteht. Dieses siedet bei 160—165° und besitzt das specifische Gew. 0·965 bei 10°. In der anderen Hälfte hat man sauerstoffhaltige Oele und eine in Wasser lösliche Säure gefunden (40).

Der Kauriecopal lässt sich durch successive Behandlung mit Alkohol und Aether in Gummi und Harze zerlegen. Alkohol entzieht ihm zuerst Damarasäure, $C_{40}H_{62}O_7$. Im Rückstand ist Dammaran, $C_{40}H_{62}O_6$, welches sich in absolutem Alkohol und Terpentinöl löst (41). Für den Copal selbst ist die Formel $C_{40}H_{62}O_6$ gefunden worden (41). Lässt man Chlor, Brom und conc. Salpetersäure auf ihn einwirken, so finden heftige Reactionen statt (42). Bei der Destillation für sich oder mit Kalk wird ein Oel, $C_{10}H_{16}$, erhalten. Mit Wasserdämpfen destillirt, geht ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, über. Siedep. 157—158° C. Spec. Gew. 0·863 bei 18° C. (43).

Dammarharz (*Dammar* = Licht im Malayischen), stammt von *Dammara orientalis* DON., s. *Pinus Dammara* WILLD., eine Abietinee, welche auf den Molukken und den grossen Sundainseln heimisch ist. Das Harz tritt freiwillig in grossen Massen aus der Rinde. Es bildet grosse wasserhelle oder gelbliche, klare, glasartige Stücke, welche sich leicht zerreiben lassen zu einem völlig weissen Pulver, geruchlos sind und harzig schmecken. Spec. Gew. 1·04—1·12. Bei 100° wird es zähflüssig, bei 150° C. klar und dünnflüssig. In Aether löst es sich schon in der Kälte und in siedendem absoluten Alkohol zum grössten Theil. Behandelt man das Harz zuerst mit schwachem Weingeist in der Kälte, so werden 36 ℔ Dammarylsäurehydrat, $C_{45}H_{74}O_4$, gelöst. Dieses ist ein weisses Pulver, welches bei 56° schmilzt, saure Eigenschaften hat und mit Basen Verbindungen eingeht. Wird der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so erhält man 43 ℔ Damarylsäure, $C_{45}H_{72}O_3$, welche stärker sauer reagirt als das Hydrat und bei 60° schmilzt. Der Rest des Harzes giebt an Aether noch 13 ℔ Damaryl, $C_{45}H_{72}$ oder $C_{10}H_{16}$, ab; dieses ist amorph und schmilzt bei 190° (44). Wenn man das Harz mit alkoholischem Kali digerirt, so gewinnt man ein amorphes Salz von der Zusammensetzung $C_{36}H_{58}O_5K_2$ und durch Fällen mit Salzsäure aus dem Filtrat ein wasserlösliches Pulver, $C_{36}H_{62}O_7$ (45). Eisessig extrahirt eine krystallinische Verbindung. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhält man neben Aldehyd ein Gemenge von Säuren, namentlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und eine zweibasische Säure von der Formel $C_{20}H_{32}O_6$. Lässt man Chlor einwirken, so erhält man zwei Chlorprodukte $C_{20}H_{31}ClO_2$ und $C_{36}H_{61}ClO_4$; Brom erzeugt die Verbindung $C_{20}H_{28}Br_4O_4$. Salpetersäure erzeugt die Nitrosäure, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ und Schwefelsäure die Sulfonsäure $(C_{36}H_{58})_3SO_8$. Das australische Dammaraharz oder der Kauriecopal stammt von *Dammara australis* DON.

auf Neuseeland. Grosse, bernsteingelbe Stücke von schwacher Opalescenz, welche leicht schmelzen und sich vollständig in absolutem Weingeist lösen. Wässeriger Alkohol zieht Dammarsäure, $C_{40}H_{30}O_7$, aus. Das zurückbleibende, in absolutem Alkohol lösliche, indifferente Harz, das Damaran, hat die Formel $C_{40}H_{30}O_6$ (46).

Drachenblut. In den europäischen Handel, und daher genauer bekannt, gelangt nur das Harz der Früchte von *Calamus Draco* WEED. s. *Daemonorops* DRACO, einer Palme, deren Vegetationsgebiet sich über Hinter-Indien, die Molukken und Sumatra erstreckt. Die Früchte werden meistens über freiem Feuer erhitzt; es dringen zwischen den Schuppen breiige Harzmassen hervor, die in Stangenform gebracht und in Monokotylenblätter eingewickelt werden. Die besten Sorten des Drachenbluts sind homogen, tiefroth, oft schwärzlich. Der Geschmack ist etwas süsslich. Spec. Gew. 1·2. Schmp. 120° C.

Das Drachenblut enthält bis 90 % Harze neben Benzoesäure, oxalsauren und phosphorsauren Kalk und Cellulose (47).

JOHNSTON hat ein alkohollösliches und ein ätherlösliches Harz isolirt. Jenem schreibt er die Formel $C_{20}H_{21}O_4$, diesem $C_{20}H_{20}O_4$ zu (47).

Trocken destillirt liefert das Drachenblut Toluol, Styrol, Aceton, Benzoësäure und andere Substanzen (48). Bei der Behandlung mit Salpetersäure erhält man Benzoesäure, Nitrobenzoesäure, Oxalsäure und etwas Pikrinsäure (49). In der Kalischmelze sind Benzoesäure, p-Oxybenzoesäure, Phloroglucin, Oxalsäure und ?Protocatechusäure gefunden worden (50). Die Reduction mit Zinkstaub liefert 66 % Styrol, dann Toluol, Aethylbenzol und flüssige Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_2$, Schmp. 214—215° C., $C_{12}H_{20}O$, Schmp. 256—260° C. und $C_{19}H_{20}CO_2$, Schmp. 236—240° C. Letzterer ist nur in Kali löslich (51).

Elemiharz. Dieses ist ein an ätherischen Oelen mehr oder minder reiches Harz, welches von verschiedenen Amyrideen (Burseraceen) in Mittel- und Süd-Amerika abstammt. Der Gehalt an ätherischen Oelen bedingt ihre physikalische Beschaffenheit in Bezug auf Consistenz und Farbe und man theilt sie daher ein in balsamische, weiche und starre. Die balsamischen Harze sind grünlich, die weichen gelblich, die starren gelb bis weiss. Die beiden ersten gehen mit der Zeit durch Abgabe des Oels in die dritte über. Spec. Gew. 1·02—1·08. Man kennt nach der botanischen Abstammung 6 Elemisorten:

1. Elemi von Rio. Stammpflanze: *Icica Icicariba* D. C. Feste, grünlich gelbe Stücke von terpentinartigem und fenchelartigem Geruch.

2. Elemi von Yucatan und Mexico. Stammpflanze: *Amyris Plumieri*, D. C.? Grünlich gelb.

3. Manilaelemi. Stammpflanze: *Cannarium*?

4. Elemi von Guiana. Stammpflanze: *Icica viridiflora* LAM., Hauptmasse weisslich, innen von grünen Bändern durchzogen, aussen schwärzlich angeflogen. Die parallelfaserige weisse Substanz löst sich unter dem Mikroskop in nadelförmige Krystalle auf.

5. Elemi von Ocumé. Stammpflanze unbestimmt. Stimmt mit dem Guiana-Harz überein, ist aber mit Pflanzenresten durchzogen.

6. Gomatharz. Stammpflanze: *Bursera gummifera* L., auf Martinique und Guadeloupe. Grosse, aussen weissliche, innen grünliche oder gelbliche Stücke von geschichtetem, krystallinischem Baue. Die Krystalle liegen senkrecht zu den Schichten. Das Harz riecht terpentinartig, wenn angebrochen oder erwärmt kümmelartig.

Das Elemiharz ist in Wasser unlöslich; theilweise löslich in kaltem, völlig löslich in kochendem Alkohol, sowie in Aether und Terpentinöl. Mit Wasserdampf behandelt, gehen 13 % eines wasserhellen Terpens über, welches zwischen 166 und 174° C. siedet, das spec. Gew. 0·816 besitzt, rechts- oder auch links-

drehend ist (52). Salpetersäure verwandelt es in ein Terpinhydrat von der Formel $C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$.

Kalter Alkohol entzieht dem Elemi ein braungelbes, amorphes Harz (53). Der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, giebt farblose, nadelförmige Krystalle des

Amyrins, $C_{25}H_{42}O = (C_5H_8)_5 + H_2O$ (51). HESSE giebt ihm die Formel $C_{47}H_{78}O_2 = C_{47}H_{76}(OH)_2$ (55). Schmp. 177° C. Es sublimirt unzersetzt und löst sich in Alkohol (27 Thle.), ferner in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Vitriolöl. Digerirt man Amyrin mit Essigsäureanhydrid bei 150°, so entsteht das

Acetylamyrin, $C_{25}H_{41}O(C_2H_3O)$ (54) oder nach HESSE $C_{47}H_{76}O_2(C_2H_3O)_2$ (54). Durch Einwirkung von Brom erhält man ein undeutlich krystallinisches Pulver, welches ein Gemenge des Tri- und Tetrabromids darstellt (55). Bei der Destillation des Amyrins mit Zinkstaub entstehen Toluol, m- und p-Aethylbenzol und Aethylnaphtalin (56). Neben dem Amyrin wurde gefunden die

Elemisäure, $C_{35}H_{46}O_4$ (54, 59); diese krystallisirt in grossen Individuen. Schmp. 215°. In Alkohol, Aether und Amylalkohol löslich, unlöslich in Wasser. Ihre Lösungen sind linksdrehend. Vielleicht ist sie mit BAUP's Elemin identisch, das bei 200° schmilzt und in dünnen, sechsseitigen Prismen krystallisirt (57).

Behandelt man das Elemiharz mit 22% Alkohol, so erhält man einen dritten Körper, Bryoïdin-Breïdin, $2(C_{10}H_{16}) + 3H_2O$, welches in Prismen krystallisirt und bei 135—136° schmilzt. Er sublimirt leicht, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin und Essigsäure. Trocknes Salzsäuregas färbt es roth, blau, violett, endlich grün (58).

Aus dem Harz von *Icica heptaphylla* AUBL. (Brit. Guiana), auch als Hyawagummi oder Conimaharz bezeichnet, wurden

Conimen, $C_{15}H_{24}$, und Icacin, $C_{46}H_{16}O$, isolirt (60). Ersteres ist flüssig und siedet bei 264°. Es riecht angenehm aromatisch und polimerisirt sich durch Schwefelsäure. Letzteres krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, welche bei 175° schmelzen. Unlöslich in Wasser und wässriger Kalilauge, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Benzol, ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn.

Eucalyptusharz. Dieses findet sich im alkoholischen Extrakt der Blätter von *Eucalyptus globulus* (Australien) neben Gerbsäure, einer Harzsäure, einer Fettsäure und wahrscheinlich Cerylalkohol. Es wird in der alkoholischen Lösung durch Bleizucker nicht gefällt, was die Trennung von den anderen Stoffen ermöglicht. Versetzt man die alkoholische Lösung des Harzes mit Vitriolöl, so wird diese carminroth gefärbt (61).

Euphorbium. Dieses stammt von *Euphorbia resinifera*, welche auf den canarischen Inseln und in Marokko heimisch ist. Es ist der getrocknete Milchsaft. Derselbe besteht aus gelblichen bis bräunlichgelblichen, im Innern weisslichen, undurchsichtigen, brüchigen Stücken. Diese erweichen in der Wärme ohne einen Geruch zu verbreiten. In Staubform erregen sie heftiges Niesen. Der Geschmack ist brennend scharf.

Das Harz des Handels enthält 38% in Alkohol lösliches, nicht krystallisirbares Harz, 22% Euphorbon (62), 18% Gummi, 12% äpfelsaure Salze (63) und 10% anorganische Substanzen.

Die Formel des in kaltem Alkohol löslichen, neutralen Harzes wird verschieden angegeben. JOHNSTON berechnete $C_{40}H_{62}O_6$ (64) HLASIWETZ $C_{10}H_{16}O_2$ (65).

Galbanum oder Mutterharz ist der eingetrocknete Milchsaft von *Ferula erubescens* BOISS, *Ferula galbanifera rubricaulis* SCHAIR und anderer Ferulaceen. Das Harz wird in Persien und Mittel-Afrika gewonnen. Das Galbanum des Handels bildet meistens kleine, gelbliche oder braune, spröde Körner, welche

erwärmt weich und klebrig werden und einen durchdringenden Geruch verbreiten, der an gelbe Rüben erinnert. Der Geschmack ist scharf terpentinartig. Mit Wasser bildet das rohe Harz eine gelbliche Emulsion. Weingeist löst es nur unvollkommen.

In 100 Thln. enthält es 6 Thle. ätherisches Oel, 67 Thle. Harz, 19 Thle. Gummi und 8 Thle. fremde Substanzen (66). Das farblose ätherische Oel, $C_{10}H_{16}$, ist dem Terpentinöl isomer, siedet bei 170° (67), spec. Gew. 0·884. Dreht die Polarisationsebene um 9·1°—10·3° nach rechts (68). Mit Salzsäuregas gut behandelt giebt es eine krystallinische Verbindung.

Destillirt man das Galbanum mit Wasser, löst den Rückstand in Kalkmilch und fällt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Harz in amorphen, weissgelben Flocken ab. Dasselbe schmilzt in der Wärme und löst sich leicht in Kalkmilch, Alkohol und gewöhnlichem, nicht aber in absolutem Aether. Seine Formel ist $C_{26}H_{38}O_5$ (69). Die Produkte seiner trockenen Destillation sind Wasser, ein dunkelblaues Oel (70) und Krystalle von Umbelliferon (71). Letztere bilden sich auch, wenn eine mit Salzsäuregas gesättigte, alkoholische Lösung des Harzes auf 100° erhitzt wird (69). Das blaue Oel hat die Formel $C_{20}H_{30}O$ und siedet bei 289°. Es ist dem Kamillenöl in allen Eigenschaften ähnlich (70). In der Kalischmelze werden Resorcin, Oxalsäure und flüchtige Fettsäuren gebildet (72). GOLDSCHMIDT fand bei derselben Operation in einer marokkanischen Sorte neben Resorcin eine Säure, $C_{10}H_{10}O_6$ (73). Bei der Oxydation des Harzes mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure (14).

Guajakharz. Die Stammpflanze dieses Harzes ist das *Guajacum officinale*, einer in West-Indien heimischen Zygophyllee. Es fliesst zum Theil freiwillig aus, wird aber entweder durch Erwärmen der angebohrten Stämme oder durch Ausziehen des Holzes und der Rinde mit Weingeist im Grossen gewonnen. Hasel- bis wallnussgrosse Stücke, zuweilen auch grössere, unregelmässige Stücke, die äusserlich grünlichgrau, im Inneren gelb oder rothbraun sind. In dünnen Schichten sind sie durchsichtig, hart und spröde, von glasglänzendem, muscheligen Bruch. Der Geschmack zuerst süsslich bitter, später scharf und kratzend. Spec. Gew. 1·20 bis 1·228. Schmp. 85°. Das Harz ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Amylalkohol, kaustischen Alkalien, Chloroform und Kreosot. Aether löst es nicht vollständig, noch weniger Terpentinöl.

In 100 Thln. des Harzes sind enthalten: 10 Thle. Guajakharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, Guajaconsäure, $C_{19}H_{20}O_5$, eine geringe Menge Guajaksäure, 10 Thle. Guajakbetaharz, $C_{14}H_{14}O_4$ oder $C_{20}H_{20}O_6$, ein indifferentes in Aether unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz, welches bei 200° schmilzt (74). Ferner ein krystallisirbarer, gelber Farbstoff, das Guajakgelb, etwas Gummi, anorganische Substanzen und Holzfragmente.

LANDERER hat eine Substanz, das Guajacin gefunden, welche sich beim längeren Stehen einer alkoholischen Guajaklösung in weissen Nadeln ausgeschieden hatte (75). Das Guajakharz oxydirt sich leicht und nimmt dann eine grüne oder blaue Farbe an, welche durch Reduction wieder verschwindet.

An der Luft tritt die blaue Färbung langsam ein, am schnellsten im violetten Licht. Im Focus des gelben Lichts tritt Reduction zur ursprünglichen gelben Farbe ein.

Ozon (76), Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Chromsäure, metallische Hyperoxyde bläuen eine alkoholische Lösung des Harzes (1:100). Da die Chromsäure eine sehr intensive Färbung hervotruft, so wird diese zum Nachweis jener benutzt

(77). Am Licht verliert die Guajaktinktur die Fähigkeit von Ozon gebläut zu werden (78). Die Färbung rührt von der Veränderung der Guajakonsäure her (74). Setzt man zur Tinktur eine Spur Kupfersalz und dann Blausäure hinzu, so tritt Blaufärbung ein (79). Es sind noch andere Körper bekannt, welche diese Erscheinung ebenfalls hervorrufen (80).

Als Produkte (81) der trocknen Destillation des Harzes sind nachgewiesen worden, Guajol (Guajacen) = Tiglinaldehyd, C_5H_8O (82), Guajacol-Brenzcatechinmethyläther, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol - Homobrenzkatechinmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OH)(OCH_3)$, und Pyroguajacin, $C_{18}H_{18}O_3$. Schmilzt man das Harz mit Kalihydrat, so bildet sich Protocatechusäure. Destillirt man das gereinigte Harz mit Zinkstaub, so gewinnt man 50 % Kreosol, 30 % eines Gemisches von Toluol, Para- und Metaxylol, wenig Pseudocumol und Guajon, $C_{12}H_{12}$ (83).

Gummigutt. Dieser getrocknete Milchsaft stammt zum grössten Theil von *Garcinia Morella* DESR., einer der Flora Siams und Ceylons angehörenden Guttifere (Cistiflore). Einen kleinen Theil liefern *Garcinia cochinchinensis*, in Cochinchina und den Molukken heimisch, nnd *Garcinia pictoria*, welche über fast ganz Ost-Indien verbreitet ist.

Das Gummigutt kommt entweder in cylindrischen Stücken von $\frac{3}{4}$—3 Zoll Durchmesser oder in 3—4 Pfd. wiegenden Klumpen in den Handel. Diese sind schmutzig grünlich gelb, auf dem Bruche glänzend braungelb, in Pulverform hochgelb. Geschmack ist scharf kratzend. Mit Wasser erzeugt das Harz eine schön gelbe Emulsion. Alkohol löst es leicht, besonders aber Aether unter Zurücklassung von Gummi. Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff lösen es schwer.

Seine Bestandtheile sind nach BÜCHNER 79—80 % Harz, 13—20 % Gummi, $\frac{1}{2}$—4 % Farbstoff und nach CHRISTISON (85), 64·3—75·5 % Harz und 18·4—21·8 % Gummi. Das in Aether lösliche Harz wird als Gummigutgelb (Gambogiasäure) bezeichnet. Aus verschiedenen Analysen hat man für dasselbe die Formel $C_{20}H_{24}O_4$ berechnet. Es bildet eine fast undurchsichtige, kirschrothe Masse, die gepulvert gelb ist. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 260°. Als schwache Säure verbindet sie sich mit Alkalien und alkalischen Erden zu gelben Salzen; nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Chlorbaryum, Silber und Bleilösungen rufen in der ammoniakalischen Lösung Niederschläge hervor.

Schmilzt man das Harz mit Kalihydrat, so bilden sich Phloroglucin, Essigsäure, Brenzweinsäure und Isuvitinsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure ist eine dem Mangostin ähnliche Substanz erhalten worden.

Das Gummi des Gummiguts erhält die Formel $C_6H_{10}O_5$ und wird durch verdünnte Schwefelsäure in einen nicht gährungsfähigen Zucker übergeführt.

Gummilack ist das Ausschwitzungsprodukt der jungeu Zweige von *Croton lacciferum* L. s. *Aleurites laccifera* WILLD., *Ficus religiosa, F. indica, Ziziphus Tujuba, Butta frondosa* und vieler anderer Verwandten. Der Ausschwitzung muss der Stich der Lackschildlaus, des *Coccus Lacca* KERR. vorausgehen. Die Zweige mit dem daranhaftenden Harz kommen als Stangen- oder Stocklack in den Handel. Löst man den Lack ab, reinigt ihn vom rothen Farbstoff, dem sogen. Lack-Dye, durch Auskochen mit sodahaltigem Wasser, so heisst er Körnerlack. Wird dieser geschmolzen, colirt und gebleicht, so erhält man den Schellack.

Der Schellack ist glänzend, spröde, durchscheinend bis undurchsichtig. In Alkohol und Methylalkohol theilweise löslich. Der Rückstand besteht aus Wachs und schwer löslichen Harzen. Nach sehr alten Angaben (86) enthält der Schellack 5 % wasserlöslichen, rothen Farbstoff, 3 % Wachs, 72 % Harz und 25 % Lackstoff. Vom Harz lösen sich 39 % in Aether. Die Kalischmelze ergab ein unbefriedigendes Resultat (87). HERTZ will in einer Schellacksorte, Goma de Sonora, eine dem Sarkosin ähnliche Säure, die Sarkosinsäure, $C_3H_7NO_2$, entdeckt haben (88).

Gurjunbalsam wird durch Einschneiden in die Rinde ostindischer *Dipterocarpus*-Arten namentlich von *Dipterocarpus costatus* GÄRTNER und *D. turbinatus* G. gewonnen. Dieser Harzsaft ist eine Art Copaïvabalsam, der unter den Namen Wood-oil, Gardschanoel, Balsamum Capivi geht. Derselbe ist von dicker, zäher Consistenz und löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen, unvollständig in Aceton, Amylalkohol und Essigäther. Seine Farbe fluorescirt grünlich. Spec. Gew. = 0·964.

Nach WERNER's (89) Untersuchungen enthält der Balsam ein Terpen, $(C_{10}H_{16})_4$, vom spec. Gew. 0·918, welches bei 255° siedet und 32·5° linksdrehend ist; ferner Gurjunsäure und Harz. Später fand GUIBOURET (90) 65 ‰ ätherische Oele, 34 ‰ Harz und 1 ‰ Wasser und Essigsäure. Die Gurjunsäure, $C_{22}H_{34}O_4$, wird aus dem Destillationsrückstand des Balsams durch Lösen in siedender Kalilauge, Zufügen eines Ueberschusses von Salmiak und Fällen des Filtrats mit Sälzsäure dargestellt. Die Säure krystallisirt in farblosen Krusten und schmilzt bei 220°. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff (89).

Durch Extraction des Harzes durch Ligroin wird ein indifferenter krystallinischer Körper, $C_{28}H_{46}O_2$, gewonnen. Schmp. 126°. Er bleibt in der Kalischmelze unverändert (91).

BRIX (92) stellte aus den Pressrückständen des Balsams, welche als Copaivasäure verkauft werden, die Metacopaivasäure dar. Diese ist isomer mit der Copaivasäure, $C_{10}H_{28}(OH)_2$, und fällt auf Zusatz von Wasser zu ihrer alkoholischen Lösung in seideglänzenden Nadeln. Schmp. 126.

In Alkalien unlöslich. — Das Diacetat, $C_{20}H_{28}(OC_2H_3O)_2$, entsteht durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Es schmilzt bei 74—75°, vorher bei 60° erweichend. Löslich in Alkohol und Aether.

Jalapenharz. Zu seiner Darstellung werden die Wurzelknollen der in Mexiko heimischen *Ipomaea Purga* HAYNE s. *Convolvulus Purga* WEND. mit Alkohol extrahirt. Aus der Lösung wird es durch Wasser gefällt. Es ist schmutzig braungrau, auf dem Bruche gelbbraun, undurchsichtig, spröde, fast geruchlos. Geschmack scharf und bitter. In Alkohol ist es löslich, in Aether nur etwa zu $\frac{8}{10}$. Das Harz enthält noch ein in Aether unlösliches Glycosid, das Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, und ein ätherlösliches Weichharz, das stark sauer reagirt und in wässrigen Alkalien sich auflöst (93).

Ein anderes Harz wird aus den Jalapenstengeln von *Ipomaea Orizabensis* L. gewonnen, welches ein Glycosid, das Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, enthält (94).

Ladanum wird durch Eintrocknen des Milchsafts von *Cistus creticus* L., *C. cypricus* LAM. und *C. ladanifera* L. gewonnen. Ueber die Bestandtheile desselben ist nur so viel bekannt, dass dem in Alkohol löslichem Antheil die Formel $C_{40}H_{66}O_7$ zugesprochen wird (95).

Lärchenschwamm-Harz stammt von *Polyporus offic.* FRIES aus Archangel. Dieses besteht aus vier Harzen, von welchen zwei durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol getrennt werden. Diese werden wieder durch Chloroform von einander geschieden. Das im Chloroform unlösliche Harz hat die Formel $C_{41}H_{77}O_8$. Schmpt. 125°. 1 Thl. löst sich in 303,8 Thln. Alkohol. Das in Chloroform lösliche Harz hat die Formel $C_6H_{10}O$. Schmp. 900°. 1 Thl. löst sich in 130 Thln. Alkohol. Die beiden andern in Alkohol löslichen Harze lassen sich durch Fällen mit Wasser scheiden (96.)

Wird das Lärchenschwammharz trocken destillirt, so erhält man Umbelliferon.

Kocht man das Harz längere Zeit mit Kalk, so werden durch Salzsäure aus dem Filtrat 2 Säuren abgeschieden. Der einen kommt die Formel $C_{39}H_{63}O_4$, der andern die Formel $C_{35}H_{52}O_6$ zu. Diese ist in Chloroform löslich, jene darin unlöslich.

Laëtiaharz (97), der sogen. amerikanische Weihrauch. Stammt von *Laëtia resinosa*, einer *Bixaceæ* im tropischen Amerika. Es ist noch unvollkommen untersucht.

Larreaharz (98) scheidet sich aus den Zweigen von *Larrea mexicana* ähnlich wie der Gummilack aus. Es besteht aus 61·7 % alkohollöslichem Harz, 26·3 % in Alkalien löslichem Lackstoff, 1·4 % Farbstoff und anderen Stoffen.

Masopin, $C_{22}H_{36}O$ (99). Diese krystallinische Substanz findet sich im eingetrockneten Milchsaft eines mexikanischen Baumes, Dschilte genannt. Ist löslich in absolutem Alkohol und Aether, aus welchem es in Nadeln krystallisirt. Schmp. 155°. Trocken destillirt giebt sie ein Terpen und eine in Blättchen krystallisirende Säure.

Mastix (100). Dieser wird auf der Insel Chios von einer bestimmten Abart der *Pistacia Lentiscus* j. *variet. j. Chia* durch Einschnitte in die Rinde gewonnen. Er bildet Körner oder Thränen von gelblicher oder grünlicher Farbe mit weiss bestäubter, manchmal rissiger Oberfläche. Auf dem Bruch glasglänzend. Schwach balsamischer Geruch. Geschmack an Mohrrüben erinnernd. Erwärmt man das Harz, so erweicht es bei 80° und schmilzt unter Zersetzung bei 105—120°. Spec. Gew. = 1·07—1·074. Es ist löslich in Benzol, ätherischen Oelen, Amylalkohol, Terpentinöl und Aceton. Behandelt man es mit gewöhnlichem Alkohol, so lösen sich 80 %; aus diesen ist ein saures Harz von der Formel $C_{40}H_{32}O_4$ gewonnen worden. Der Rückstand enthält ein Weichharz, das Masticin, $C_{40}H_{32}O_2$. Flückiger hat ausserdem ein ätherisches Oel isolirt, das ein Terpen von der Zusammensetzung, $C_{10}H_{16}$ ist, bei 155—160° siedet und die Ebene bei 50 Millim. Säulenlänge um 14° nach rechts dreht (101).

Maynoresin. Maynasharz, $C_{14}H_{18}O_4$ (102). Dieses fliesst aus den Einschnitten in den Stamm von *Calophyllum caloba s. longifolium* (West-Indien). Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in schön gelben, klinorhombischen Prismen, Schmp. 105°, die sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen, wässrigen Alkalien, Ammoniak und Essigsäure lösen. Conc. Schwefelsäure löst mit schön rother Farbe. In Wasser unlöslich. Von conc. Salpetersäure wird es zu Buttersäure und Oxalsäure oxydirt. Chromsäure verbrennt es zu Kohlensäure und Ameisensäure.

Mekkabalsam wird durch Auskochen der Zweige von *Balsamodendron gileadense* Kth., einem arabischen Strauch, gewonnen (103). Er ist dünnflüssig, von angenehmem Geruch und bitterem, gewürzhaften Geschmack. Spec. Gew. = 0·9. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird er der Destillation unterworfen, so geht ein wasserhelles, ätherisches Oel ($C_{10}H_{16}$?), etwa 10 % seines Gewichts, über.

Myrrhe ist der eingetrocknete Milchsaft von *Balsamodendron Myrrha* Nees oder *B. Ehrenbergianum* Berg, in Arabien und Abyssinien heimisch, und bildet unregelmässige, gelbe, röthliche oder rothbraune, diaphane, spröde Stücke von balsamischem Geruch und gewürzhaft bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1·12—1·18. Nach Brückner enthält die Myrrhe 67·75 % Gummi, 4·8 % in Aether nicht lösliches, 12·6 % darin lösliches und 14·1 % in Schwefelkohlenstoff lösliches Harz (104). Ruickholdt (105) extrahirt mit Weingeist das Myrrhin, ein Harz von der Formel $C_{48}H_{32}O_{10}$. Dieses schmilzt bei 90—95° und löst sich vollkommen in Aether und Essigsäure, nur theilweise in Kalilauge. Erhitzt man es längere Zeit auf 168°, so geht es in die Myrrhinsäure, $C_{48}H_{32}O_8$, über. Das Harz ist in der Kalischmelze sehr widerstandsfähig und wird schliesslich in Protokatechusäure und geringe Mengen Brenzkatechin übergeführt.

Olibanum oder Weihrauch. Stammt von verschiedenen Boswelliaarten des asiatischen und afrikanischen Continents, und ist der eingetrocknete Milch-

saft derselben. Die Handelswaare stammt zum grösten Theil von *Boswellia papycifera* HÖCHST aus Abyssinien. Das Harz ist blassgelb, selten röthlich, durchscheinend bis undurchsichtig, spröde mit mehligem Ueberzug. Bruch splitterig. Spec. Gew. 1·22. Es riecht schwach balsamisch und schmeckt bitter und scharf. Nach neueren Untersuchungen enthält es 72§ Harz und Gummi (Arabin) (106) und 7§ ätherisches Oel (Oliben, $C_{10}H_{19}$) (107). Das Harz hat nach HLASIWETZ, die Formel $C_{20}H_{32}O_4$. Es ist zum Theil in Alkohol löslich. In der Kalischmelze finden sich keine aromatischen Körper. Bei der trocknen Destillation erhält man über 360° siedende Producte.

Das ätherische Oel siedet bei 162° C. Spec. Gew. 0·87 (107). Es dreht bei 50 Millim. Säulenlänge 8° 7′ nach links (108). Es besteht aus einem Terpen (Schmp. 158°) und einem sauerstoffhaltigen Körper. Das Terpen bildet mit Salzsäure einen krystallinischen Körper (109).

Opoponax. Es ist der feste Milchsaft, welcher aus den Einschnitten der Wurzel von *Opoponax Chironium* KOCH, s. *Ferula Opoponax* fliesst. Es bildet Körner oder Klumpen von rothgelber oder brauner Farbe und wachsglänzendem Bruch. Zerrieben stellt es ein goldgelbes Pulver dar. Sein Geruch ist stark und eigenthümlich, in der Schmelzwärme knoblauchartig, und sein Geschmack bitter und balsamisch. In Alkohol ist es nicht vollständig löslich. Dem in Alkohol löslichen Theile des Harzes kommt die Formel $C_{40}H_{50}O_{14}$ zu (110). Diese schmilzt bei 100°, löst sich in Aether und wässerigen Alkalien. In der Kalischmelze entstehen Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin. Das rohe Harz ist begleitet von Gummi, anorganischen und organischen Salzen, organisirten Bestandtheilen und einer sehr geringen Menge eines ätherischen Oeles.

Harz des Polisanderholzes (111). Dieses wurde gewonnen durch Extraction des Holzes mit Alkohol. Dies enthält davon bis zu 35§. In Stücken ist es glänzend schwarz, von glasigem Bruch. Spec. Gew. 1·2662 bei 15°. Schmp. 95°. In Alkohol löst es sich sehr leicht, ebenso in Alkalien, schwierig in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Formel wurde auf $C_{24}H_{21}O_6$ berechnet, ist aber noch unsicher.

Perubalsam. Man unterscheidet schwarzen und weissen Balsam. Ersterer wird gewonnen, indem man die Rinde von *Myroxylon sansonatense* KLOTZSCH (*Toluifera Pereirae* BAILLON.) anschlägt und durch Erhitzen mit brennenden Holzbündeln zum Fliessen bringt. Der Baum, den Papilionaceen angehörend, findet sich an der sogen. Balsamküste von San Salvador.

Der Balsam ist eine braunschwarze Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten mit tiefhoniggelber Farbe durchsichtig ist. Spec. Gew. = 1·14—1·16. Er reagirt schwach sauer, riecht angenehm und schmeckt anfangs mild, nachher aber scharf und kratzend. Mit Alkohol ist er in jedem Verhältniss mischbar. Aether löst ihn unter Zurücklassung einer Schmiere, Terpentin und Mandelöl zur Hälfte. Er löst sich ferner in Aceton, Chloroform und Amylalkohol. Seine Bestandtheile sind nach einer älteren Angabe: 77·4§ Harz und 17§ Gummi und ätherisches Oel (112). Nach neueren Angaben sind im Balsam 32 Thle. Harz, 46 Thle. Zimmtsäure und 20 Thle. Benzylalkohol gefunden worden. Das Harz enthält 66·8§ C und 6·3§ H (113).

Wird der Balsam mit wässrigem Kalihydrat erwärmt, so scheiden sich an der Oberfläche 60§ seines Gewichts an Perubalsamöl ab. Dieses besteht hauptsächlich aus Zimmtsäure, Benzyläther oder Cinnameïn (113). Auch Benzylalkohol und Benzoësäure-Benzyläther (114) und Zimmtsäure-Zimmtäther oder Styracin (115) sind gefunden worden. Die beiden ersten Stoffe sollen nach KACHLER's

Ansicht nicht präformirt, sondern durch Einwirkung des Kalis und des Sauerstoffs entstanden sein.

In der vom Perubalsamöl getrennten Flüssigkeit ist neben Zimmtsäure und Benzoësäure ein Harz enthalten, welches sich in einen im wasserhaltigen Alkohol löslichen und unlöslichen Antheil zerlegen lässt (116). Schmilzt man das Harz mit Kali, so entsteht neben etwas Benzoësäure Protokatechusäure (113).

Der weisse Perubalsam wird nach HANBURY (Pharmac. Journ. n. Transact 1863) durch Auspressen der Früchte von *Myroxylon sonsonatense* gewonnen. Nach PEREIRA's Angabe soll er aus den Einschnitten in die Rinde von *Lyquidambar styraciflua* L. fliessen, was unwahrscheinlich ist (117). Er ist eine syrupdicke, blassgelbe, etwas trübe Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Vanille und Steinklee und bitter gewürzhaftem Geschmack. Bei längerem Stehen scheiden sich aus ihm Krystalle von Myroxocarpin ab (118). Seine hauptsächlichsten Bestandtheile sind Styrol, Styracin und Zimmtsäure (119). Aetherisches Oel ist nicht gefunden worden. (120).

Podocarpusharz wird aus dem Holze alter Stämme einer Conifere auf Java, der *Podocarpus cupressina va. imbricata* BLUME, gewonnen und enthält 98 % Podocarpinsäure, $C_{17}H_{22}O_3 = C_9H_{15}\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)COOH$ (121).

Harz von *Quebracho colorado (Saxopterigium Lorentii* GRIESEB.) findet sich als eingedickter Saft in den Höhlungen und Rissen des Baumes. Es löst sich in Alkohol, Aceton und Essigäther und in kochendem Wasser. Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl lösen es nicht. Trocken destillirt liefert es Brenzkatechin. In der Kalischmelze finden sich Phloroglucin und Protokatechinsäure; diese ist aber nicht sicher nachgewiesen. Behandeit man das Harz mit Salpetersäure, so entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure (122).

Sagapenum ist der eingetrocknete Milchsaft von *Ferula Szovitsiana* DEC. s. *Ferula persica* WILLD; in Persien heimisch. Braungelbe bis rothbraune Körner oder Massen. In der Hand erweicht es ohne jedoch bei höherer Temperatur zu schmelzen. Es riecht knoblauchartig und schmeckt scharf und bitter. In Alkohol ist es nur zum Theil löslich. Es enthält verschiedene Harze, Gummi, anorganische Substanzen und 7½ % mit Wasserdämpfen übergehendes, an der Luft verharzendes ätherisches Oel (123). Dieses ist schmutziggrün, reagirt sauer und riecht knoblauchartig (124). Das Harz liefert mit Kali geschmolzen Resorcin.

Reactionen. (HIRSCHSOHN, J. 1875, pag. 860.)

Sandarak ist das Harz von *Callitris quadrivalvis* VENT. s. *Thuja articulata* DESF. einer Cupressineae und stammt aus der Berberei. Ein verwandtes Harz liefert *Callitris Preissii* MIG. in Süd-Australien. Es fliesst entweder freiwillig oder aus den Einschnitten der Rinde. Es bildet blassgelbe, durchsichtige, spröde, auf dem Bruche glasglänzende, leicht schmelzbare Körner. Spec. Gew. = 1·05 bis 1·092. Sein Geruch ist schwach und sein Geschmack balsamisch und etwas bitter. Erwärmt man, so erweicht das Harz bei 100° und schmilzt bei 135°. Es löst sich in heissem, absolutem Alkohol, Aether, Amylalkohol und Aceton, schwierig in Chloroform, Petroleumäther und ätherischen Oelen; in Benzol gar nicht.

Der Sandarak ist in drei Harze zerlegt worden (125). Wird eine alkoholische Lösung desselben mit Kali versetzt, so fällt die Kaliumverbindung des γ-Harzes (GIESE's Sandaracin), $C_{40}H_{60}O_6$. Dieses durch Salzsäure frei gemacht, bildet ein weisses, schwer schmelzbares Pulver. Das α- und β-Harz werden durch Behandeln mit 60 % Weingeist getrennt, worin das erstere nicht ganz lös-

lich ist. Die vollständige Trennung erreicht man durch Terpentinöl, welches nur das β-Harz löst. Die Formel des α-Harzes ist $C_{40}H_{62}O_5$, die des β-Harzes $C_{40}H_{62}O_6$. Hlasiwetz rechnet die drei Harze zu den Terpenharzen von der Formel $(C_{10}H_{16}O)_2 + 3O = (C_{20}H_{30}O_2)OH_2$.

Scammonium ist der in den Wurzeln von *Convolvulus Scammonium* L. enthaltene Milchsaft, welcher durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen wird. Er enthält 65—73 % Jalapin. Siehe Jalapenharz.

Das französische Scammonium stammt aus dem Rhizom einer Asclepiadee des *Cynanchum monspelianum* L. Es enthält etwa 3 % Harz. (126).

Storax. Man unterscheidet flüssigen Storax, *Styrax liquidus*, und festen Storax, *Styrax calamitas*, dieser ist nur ein Gemisch von jenem mit der gepulverten Rinde von *Liquidambar orientale*. Er wird durch Auskochen der jüngeren Rinde von *Liquidambar orientale* Mill., einer in Kleinasien und Syrien vorkommenden Saxifrage, mit Wasser gewonnen.

Der Balsam ist dickflüssig, von grünlichbrauner Farbe, undurchsichtig und löst sich in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sein Geruch ist eigenthümlich und angenehm, sein Geschmack scharf aromatisch.

Die erste Untersuchung des Styrax stammt wohl von Harrison und Maisch, welche Styrol, Zimmtsäure, Styracin und ein dunkelbraunes Harz isolirten (127). Eine eingehende Kenntniss verdanken wir W. v. Miller (128). Er fand: Styrol, Zimmtsäure, Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester, Zimmtsäureäthylester, eine bei 65° schmelzende, krystallinische Substanz, welche sich mit saurem schwefligsaurem Natron verbindet und höchstwahrscheinlich Aethylvanillin ist, α- und β-Storesin, $C_{36}H_{55}(OH)_3$, zwei dreiatomige Alkohole, ihre Zimmtsäureester und Natriumverbindungen und schliesslich Harz, Kautschuk und eine minimale Menge von Benzoësäure.

α-Storesin ist amorph und schmilzt zwischen 160—168°. Es löst sich leicht in verdünnter Kalilauge und wird durch CO_2 aus der Lösung theilweise wieder ausgefällt. Setzt man zu dieser Lösung conc. Kalilauge so fällt die Kaliumverbindung, $C_{36}H_{59}O_4K$, in Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich ist.

β-Storesin besteht aus weissen Flocken. Schmp. 140—145°. Sein Kaliumsalz ist amorph. Es ist leichter löslich als das entsprechende Salz des α-Storesins und fällt aus seiner wässrigen Lösung als Oel, das bald erstarrt.

Darstellung. Man colirt 600 Grm. Storax im Dampfbade und übergiesst ihn dann mit 97 Grm. NaOH und 1½ Ltr. Wasser. Nach 2 Tagen wird filtrirt und das Unlösliche mit kaltem Alkohol extrahirt. Der Rückstand des alkoholischen Auszuges wird wiederholt mit Petroleumäther erschöpft und enthält dann nur Storesin. Dieses wird mit verdünnter Kalilauge (1KOH, $1000H_2O$) behandelt, wobei zuerst ziemlich reines β-Storesin, zuletzt reines α-Storesin in Lösung geht.

Behandelt man Storesin mit Acetylchlorid, so erhält man seine Mono- und Triacetylverbindung. Lässt man Brom auf Storesin in ätherischer Lösung einwirken, so erhält man ein krystallisirtes Tribromprodukt, $C_{36}H_{55}Br_3$. Jodwasserstoffsäure führt Storesin in einen isomeren Körper über. Mit Chromsäure wird es zu Essigsäure oxydirt.

Terpentin. Dieser wurde früher von *Pistacia Terebinthus*, einer Terebinthinee gewonnen und als chiotischer oder cyprischer Terpentin in den Handel ge-

bracht. Heute nennt man den Balsam der Abietineen Terpentin. Er fliesst freiwillig aus, doch beschleunigt man seine Gewinnung durch Einschnitte in den Stamm. Es liefern Terpentin: *Abies excelsa* LAM. (nördliches Europa), *Abies pectinata* DC. (Elsass), *Pinus maritima* LAMB. (Frankreich und Portugal), *Pinus Laricio* POIR. (Nieder-Oesterreich), *Pinus silvestris* L. (Deutschland und Galizien), *Larix europaea* DD. (Süd-Tyrol, ital. und franz. Alpen), *Abies balsamea* MILL., *Pinus strobus* L. und *P. resinosa* AIT. (Canada), *Pinus Taeda* L. und *Pinus palustris* MICH. (Florida).

Im allgemeinen bildet der Terpentin eine zähflüssige, gelbliche, körnige Masse, die beim Stehen in eine braune, schwach fluorescirende, dunkelbraune Flüssigkeit und einen weisslichen krystallinischen Absatz zerfällt.

Terpentin ist eine Lösung von Abiëtinsäureanhydrid, $C_{44}H_{64}O_5$, in Terpentinöl (15—30%), welches an Wasser Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure abgiebt und mit den Hydraten von Baryum, Calcium, Magnesium erhärtet. (FLÜCKIGER, Pharmac. Chemie.)

Man trennt das Anhydrid vom Oel durch Destillation. Der Rückstand ist als Colophonium bekannt. Wird die Destillation unter Zusatz von Wasser ausgeführt, so bleibt gekochter Terpentin, die officinelle *Terebinthina cocta* zurück. Dieser bildet gelbe, durchsichtige bis braunrothe, durchscheinende, spröde Massen, welche mit Wasserdämpfen destillirbar sind und in absolutem Alkohol Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unter schwacher Fluoreszenz sich lösen. Spec. Gew. 1·07, Schmp. 90—100°. Die Krystalle, welche man im Terpentin wahrnimmt, sind freie Abietinsäure, die beim Schmelzen des Rohterpentins oder des gekochten Terpentins in das Anhydrid übergeht.

Bei der Destillation des Colophoniums erhält man die sogen. Harzessenz und das Harzöl. Jene ist der bis 360°, diese die über 360° übergehende Flüssigkeit. Die Gase, welche bei diesem Processe sich entwickeln, enthalten 11·5% CO, 15% CO_2 und 4·9% Aethylen und Butylen (129). Nimmt man die Destillation mit überhitztem Wasserdampf vor, so geht Benzol und bei Steigerung der Temperatur Toluol über (130). Mischt man Colophonium mit gelöschtem Kalk, so bilden sich Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Toluol, Xylol, Methyläthylbenzol, Terpen und Diterpen (131). Dieselben Produkte ergiebt die Destillation des primarsauren Kalks (132).

Colophonium mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, liefert Isophtalsäure, Trimellithsäure und Terebinsäure (133). Bei der Oxydation des Terpentins mit concentrirter Salpetersäure soll eine amorphe Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_{10}$ entstehen (134).

Werden 2 Thle. Colophonium mit 1 Thl. Schwefel auf 400° erhitzt, so entsteht Colophtalin, $C_{11}H_{10}$, ein flüchtiger Kohlenwasserstoff in Flocken. Schmp. bei 70°; Siedep. bei 400°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff (135). Mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt, liefert es Oxycolophtalin, $C_{11}H_8O$. Chlor führt es in Dichlorcolophtalin, $C_{11}H_8Cl_2$, heisse Salpetersäure in Nitrocolophtalin über. Dieses giebt mit Kalilauge digerirt allen Stickstoff als Ammoniak ab, dabei in Colophulminsäure übergehend. Werden die beschriebenen Derivate mit Kali geschmolzen, so entsteht Colophalumin, $C_{10}H_6O_2$. Diese Substanz ist nicht schmelzbar und flüchtig. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Lässt man Chlor bei Rothgluth auf dieselbe einwirken, so gewinnt man ein Dichlorprodukt, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, welches durch Schmelzen mit Kali in die Colophaluminsäure, $C_{10}H_6O_4$, übergeführt wird.

Harzessenz. Dieselbe enthält unverändertes Colophonium, m-Methylisopropylbenzol, einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Isobuttersäure, Capronsäure und Methylpropylessigsäure (136). Reinigt man die Harzessenz mit Natronlauge, welche die in ihr enthaltenen Säuren und Phenole löst und behandelt sie dann mit Vitriolöl, so erhält man Toluolsulfosäure und Metaisocymolsulfosäure. Tilden, welcher die Harzessenz der fractionirten Destillation unterwarf, fand in der Fraction unter 80° Isobuttersäurealdehyd, in der Fraction 80—110° kein Benzol und Toluol (137). Aus der Fraction 103—104, welche trotz des constanten Siedepunkts ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen darstellt, isolirte er durch verschiedene Behandlungsweise einen bei 103—104° siedenden Kohlenwasserstoff, C_5H_8, Heptan, welches bei 95—97° und ein polymerisirtes Terpen, das bei 245—247° siedet; ferner eine dunkel olivenfarbige Verbindung, $C_{20}H_{28}O_3$ oder $C_{20}H_{30}O_3$, welche mit Salpetersäure oxydirt eine grosse Quantität einer sehr schön krystallisirenden Säure liefert neben einer anderen, die sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich ist. In einer höheren Fraction wurde ein optisch inactives Terpen gefunden, welches mit Salzsäure das gewöhnliche Dihydrochlorid bildet.

Armstrong isolirte einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, welcher sich auch bei der Einwirkung von Natrium auf die Terpentinölbichlorderivate bildet (138). Eine von Renard ausgeführte Untersuchung der Harzessenz ergab folgende Kohlenwasserstoffe: C_7H_{12} (Siedep. 103—106°), C_8H_{14} (Siedep. 130°), C_9H_{16}, (Siedepunkt 140°), zwei Isomere, $C_{10}H_{18}$ (Siedep. 150°), ferner ein Terpen, $C_{10}H_{16}$ (Siedep. 150°), zwei Terpene (Siedep. 169—173°), Buttersäure und Valeriansäure (139). Die neuesten Arbeiten über die Harzessenz lassen schliessen, dass das Cymol als solches nicht in ihr vorhanden ist und erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Terpene gebildet wird.

Harzöl. Es siedet über 360° und enthält noch ganz beträchtliche Mengen unzersetzt mit übergerissenen Colophoniums, welches mit Natronlauge ausgewaschen und auf Abiëtinsäure vorzüglich zu verarbeiten ist.

Die Natronlauge nimmt noch Säuren und Phenole auf. Das mit Natronlauge gewaschene Harzöl riecht angenehm aromatisch, und besteht fast nur aus Kohlenwasserstoffen (87·9 % C und 10·8 % H). Es ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, auch nicht im Vacuum (156).

Erhitzt man das Harzöl mit Schwefel auf 200°, so entwickeln sich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfür. Steigert man die Temperatur nach dem Aufhören der Gasentwicklung zum Sieden, so geht eine bald krystallinisch erstarrende Substanz über, die aus Alkohol gereinigt, weisse, perlmutterglänzende Blätter darstellt. Schmp. 94—95°. Man gewinnt dieselbe Verbindung auch, wenn man Phosphorpentachlorid auf Harzöl einwirken lässt. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern giebt einen Kohlenwasserstoff (91·6 % C, 8·2 % H). Dieser krystallisirt aus Aether und Alkohol in Nadeln. Schmp. 86° (140).

Colophoninhydrat, $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$, entsteht, wenn man die bei 103 bis 104° siedende Fraction der Harzessenz längere Zeit mit Wasser stehen lässt (141). Es krystallisirt in nadelförmigen Prismen, welche bei 106° schmelzen. Der Sublimation unterworfen, geht es zum Theil in Colophonin, $C_{10}H_{22}O_3$, über. In Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff ist es leicht löslich, hingegen schwer in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ueber Schwefelsäure oder im Vacuum entweicht das Krystallwasser. Bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Brom wirkt heftig ein. Erwärmt man

das Hydrat mit Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Citronen- und Weinsäure, so bilden sich vorwiegend grün gefärbte Verbindungen.

Tolubalsam, stammt von *Myroxylon toluiferum* HUMB., s. *Toluifera Balsamum* MILL., Süd-Amerika. Er fliesst aus den Einschnitten in den Stamm. In frischem Zustande ist er gelblich, durchsichtig und dickflüssig und wird als weisser Balsam bezeichnet. Beim Aufbewahren wird er rothbraun und zähe und wird dann schwarzer Balsam genannt. Ganz trocken bildet er körnig krystallinische, spröde Massen. Der Geruch ist angenehm aromatisch, sein Geschmack süsslich, gewürzhaft und brennend. Im trocknen Zustand erweicht der Balsam bei 30° und schmilzt bei 60—65°. In Weingeist und Chloroform löst er sich vollständig, in Aether nur theilweise. Kalilauge (1·17 spec. Gew.) löst ihn klar auf, ebenso conc. Schwefelsäure unter Rothfärbung.

Seine Bestandtheile sind: Benzoesäure und Zimmtsäure und ihre Benzylester (142), Tolen (143) und zwei Harze, von welchen das eine in Aether und Alkohol unlöslich ist (144).

Das in Alkohol und Aether lösliche Harz ist von bräunlicher Farbe und hat die Formel $C_{18}H_{19}O_4$. Schmp. 60°. Trocken destillirt, soll es Benzoesäurebenzylester liefern. Wird es in Kalilauge gelöst, so nimmt es Sauerstoff auf und geht in das unlösliche Harz über. Dieses, von bräunlichgelber Farbe, schmilzt über 100°.

Wird der Tolubalsam der trocknen Destillation unterworfen, so geht Toluol über. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entstehen Blausäure, Benzaldehyd und Benzoesäure.

Urnenharz (145). Dieses wird häufig in heidnischen Grabstätten gefunden. Dasselbe besteht aus einer dunklen, amorphen Masse, welche bei 100° erweicht ohne zu schmelzen und einen an Storax erinnernden Geruch verbreitet. Ligroïn und Alkohol lösen wenig von dem Harze auf, Schwefelkohlenstoff mehr; Aether nimmt 60 % der Substanz auf. Die Analyse des ätherlöslichen Harzes ergab 12·77 % C und 9·26 % H. Unter den Produkten der trocknen Destillation lässt sich Brenzcatechin nachweisen. In der Kalischmelze entsteht ein chinonartiger Körper. Die Abstammung ist unsicher und eine Identität mit den anderen bekannten Harzen nicht festzustellen.

Xantorrhoeaharz. Dieses stammt von den verschiedenen Arten von *Xantorrhoea*, den Asphodeleen Süd-Australiens zugehörig. Er sammelt sich an der Oberfläche der Stämme an. Man unterscheidet: Rothes Xanthorrhoeaharz (Nuttharz oder Acaroïdharz), welches von *X. australis* gewonnen wird und gelbes Xantorrhoeaharz (Botanybayharz oder *Resina lutea)*, welches von *X. hastilia* SM. erzeugt wird.

Das gelbe Harz ist eingehend untersucht. Es enthält Zimmtsäure, wenig Benzoesäure und Harze von verschiedener Löslichkeit (146). Für das alkohollösliche Harz ist die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ aufgestellt worden. Von Salpetersäure wird das Gelbharz leicht unter Bildung grosser Mengen von Pikrinsäure neben Oxalsäure und Nitrobenzoesäure zersetzt. In der Kalischmelze wurden sehr viel Paraoxybenzoesäure, ausserdem Protocatechusäure, Brenzkatechin und Resorcin nachgewiesen.

Fossile Harze.*)

Asphalt, Erdharz, Judenpech, Bergtheer ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt vorweltlicher, organischer Substanzen, wahrscheinlich der harzige

*) 147) BOUSSINGAULT, Ann. d. Chem. u. Pharm. (2) 73, pag. 442; ibid. 35, pag. 354; EBELMEN, Ann. min. (3) 15, pag. 523; REGNAULT, Ann. min. 12, pag. 208; DINGLER's polyt. Journ. 68, pag. 201. 148) WETHERILL, Sill. Am. Journ. (2) 17, pag. 130. 149) KERSTEN, Journ. pr. Chem. 35, pag. 271. 150) STROMEYER, N. Jahrb. Min. 1862, pag. 883. 151) KARMARSCH, Mitth. d. Gewerbevereins f. Hannover 1844. 152) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2) 73, pag. 412; Ann. d. Chem. u. Pharm. (2) 64; ibid. 23, pag. 261. 153) VÖLKEL, Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, pag. 139. 154) LEBEL u. MÜNTZ, Bull. d. soc. chim. 17, pag. 156. 155) VIDEKY,

Rückstand von rohem Steinöl. Es ist eine feste, braunschwarze oder pechschwarze, fettglänzende, amorphe Masse, welche bei 100° schmilzt und an der Luft mit russender Flamme brennt. Spec. Gew. 1·1—1·2. Härte = 2.

Der Asphalt ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, hingegen sehr leicht löslich in Terpentinöl, theilweise löslich in Aether, Alkohol und Aetzlauge.

Seine Fundstätten sind: 1. Das todte Meer, aus dessem Grunde der Asphalt in flüssigen Massen emporsteigen soll, die erhärten und an's Ufer getrieben werden. — 2. Der Asphaltsee auf Trinidad. — 3. In der Nähe von Havannah (148). — 4. Coxitambo in Peru und anderen südamerikanischen Orten. Eingesprengt oder eingebettet in Gesteinen findet man ihn auf unserem Continent in Pyrimont bei Seyssel (Dép. de l'Ain) (Asphaltstein) (151); — im Val de Travers (Cant. Neuenburg) (Neocomienkalk); — bei Bastennes und Dax (Dép. des Landes) (Quarzsand); — bei Pechelbronn (Elsass) (Tertiär-Sandstein); — Lobsann neben Braunkohle (Schiefer); — in Brazza in Dalmatien (149); — in Bentheim (Hannover); — in den Abruzzen (150).

Die asphaltführenden Gesteine werden mit Wasser gekocht, wodurch der Asphalt als Oel an der Oberfläche desselben abgeschieden wird.

Nach Analysen von BOUSSINGAULT, EBELMEN und REGNAULT enthalten die verschiedenen Handelssorten des Asphalts 65·9—88·6 $\frac{0}{0}$ C, 7·3—12 $\frac{0}{0}$ H, 0—25·4 $\frac{0}{0}$ O und 0—2·4 $\frac{0}{0}$ N (147).

BOUSSINGAULT erhielt durch vorsichtige Destillation des Pechelbronner Erdpechs ein flüchtiges Oel, das Petrolen, und ein nicht flüchtiges, festes Harz, das Asphalten (152). Das Petrolen siedet bei 280° und erstarrt bei —12° noch nicht. Spec. Gew. 0·891 bei 21°. Die Elementaranalyse und Dampfdichte ergaben Zahlen, welche der Formel $C_{20}H_{32}$ entsprechen. Das Asphalten besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_3$. Es erweicht bei 300° und zersetzt sich schon, ehe der Schmelzpunkt erreicht ist. VÖLKEL untersuchte das Asphaltöl, welches aus dem Asphaltstein des Val de Travers durch Destillation in eisernen Retorten gewonnen wird (153). Es wurde der Reihe nach mit concentrirter Schwefelsäure, Wasser, Aetzkalilauge und Chlorcalcium behandelt und in Fractionen zwischen 90—250° zerlegt, deren spec. Gew. von 0·784—0·867 betrug. Die Analyse aller Fractionen ergab im Mittel ein und dieselben Zahlen, nämlich 87·5 $\frac{0}{0}$ C und 12·5 $\frac{0}{0}$ H, also 1 Atom C auf 1·7 Atome H. Die färbenden Substanzen des Asphalts haben LEBEL und MÜNTZ untersucht (154).

Der Asphalt dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, zur Pflasterung der Strassen und Fussboden und zur Herstellung des Aetzgrundes der Kupferstichplatten (155).

Bernstein. Dieser ist das fossile Harz von vorweltlichen Coniferen, von *Pinites succinifer* und anderen Abietineen und Cupressineen (156). Er ist oft durchsichtig, milchweiss bis gelbbraun, hart und spröde. Sein Strich ist gelblichweiss. Spec. Gew. 1·0—1·1. Oft enthält er Einschlüsse von Thieren, namentlich Araneïdeen, und Pflanzenresten. Der Bernstein wird hauptsächlich an den Küsten der Ostsee (157), zuweilen an der englischen Küste und an den Gestaden

---

DINGLER's pol. Journ. 207, 240 u. 328. 156) GÖPPERT, Ann. d. Chem. u. Pharm. 21, pag. 71. 157) ROSE, Ann. d. Chem. u. Pharm. 28, pag. 339. 158) VIOLETTE, DINGLER's pol. Journ. 183, pag. 402. 159) BLEY u. DIESTL, Jahresber. 1847/48, pag. 736. 160) BERZELIUS, BERZ. Jahresber. 8, pag. 231. 161) FORSCHHAMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 41, pag. 47; SCHRÖTTER, BERZ. Jahresber. 24, pag. 593. 162) BAUDRIMONT, Jahresb. 1864, pag. 538. 163) BERGEMANN, Jahresber. 1859, pag. 820; SPIRGATIS, ibid. 1871, pag. 1188; 1872, pag. 1146.

von Neuseeland gefunden, ferner in den Braunkohlenschichten von Schlesien. Vereinzelt ist er in fast allen Theilen der Welt aufgefunden worden.

Der Bernstein ist unlöslich in Wasser. Siedender Alkohol und Aether lösen einen kleinen Theil weichen, gelben Harzes; flüchtige und fette Oele vermögen nur wenig zu lösen. Im zugeschmolzenen Rohre mit Leinöl oder Terpentinöl auf 350–400° erhitzt, geht er in Lösung, wobei er aber einer Zersetzung unterliegt (158). Der trocknen Destillation unterworfen liefert er das Bernsteinöl. Der Rückstand, das Bernsteincolophon, liefert mit Leinölfirniss und Terpentin den Bernsteinlack. Das Bernsteinöl enthält Bernsteinsäure, Essigsäure, Wasser und ein Oel, welches ein Gemisch isomerer Terpene darstellt, ferner in seinen letzten Antheilen Chrysen und Succisteren, $C_{15}H_{10}$.

Wird der Bernstein rasch erhitzt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n}, welcher bei 85—86° schmilzt, über 300° siedet und in Alkohol und Aether sich leicht löst. Bei der Destillation mit Kali bildet sich etwas Borneocampher (159).

Berzelius, von welchem die erste Untersuchung des Bernsteins ausgeführt wurde, fand neben Bernsteinsäure, neben einer geringen Menge eines flüchtigen Oeles, zwei Harze, welche sich durch Behandeln mit Alkohol trennen lassen (160). Sowohl der in Aether und Alkohol lösliche wie unlösliche Antheil des Bernsteins enthält 78·8 % C, 10·2 % H (161) und 0·24—0·48 % S (162).

In der Braunkohle von Lattorf bei Bernburg und auf dem Grunde der Ostsee bei Brüsterort findet sich Krantzit, welchen man als unreifen Bernstein bezeichnet. Er enthält 78·43—86·0 % C und 10·11—10·93 % H (163).

Während des Druckes erschien in dem X. Monatshefte für Chemie, Bd. VII, eine Abhandlung von Schmidt und Erban »Ueber die quantitativen Reactionen zur Ausmittelung einiger Harze«. Dieselbe enthält auch eine Tabelle zur qualitativen Bestimmung der Harze mit Hülfe von Lösungsmitteln, ferner zwei Tabellen, von welchen die eine die Löslichkeitsverhältnisse der natürlichen und einiger geschmolzenen Harze, die andere die der mit Wasserdampf destillirten Harze angiebt. Berend.

Heptylverbindungen.*) Heptan, Heptylwasserstoff, auch Oenanthylwasserstoff, C_7H_{16}. Die Theorie verlangt neun Grenzkohlenwasserstoffe von der

*) 1) Schorlemmer, Ann. Chem. u. Pharm. 125, pag. 109. 2) Ders., ibid. 127, pag. 311. 3) Warren, Chem. News 13, pag. 74; Schorlemmer, Ann. Chem. u. Pharm. 136, pag. 257; Ders., ibid. 161, pag. 278. 4) Ann. chim. phys. (4) 1, pag. 1. 5) Warren u. Storer, Mem. Amer. Acad. 9, pag. 208; Journ. pr. Chem. 102, pag. 144. 6) Dale, Ann. Chem. u. Pharm. 132, pag. 247; Dale u. Schorlemmer, ibid. 136, pag. 264. 7) Americ. Pharm. Journ. 1872. 8) Thorpe, Ann. Chem. u. Pharm. 198, pag. 364. 9) Schorlemmer u. Thorpe, ibid. 217, pag. 150. 10) Venable, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 1650. 11) Würtz, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 275. 12) Grimshaw, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 163. 13) Würtz, Ann. Chem. u. Pharm. 96, pag. 372. 14) Thorpe, Chem. Soc 37, pag. 216; Schorlemmer, Ann. Chem. und Pharm. 136, pag. 259. 15) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 5, pag. 752. 16) Just, Ann. Chem. u. Pharm. 220, pag. 154. 17) Friedel u. Ladenburg, Ann. Chem. u. Pharm. 142, pag. 310. 18) Cross, Ann. Chem. u. Pharm. 189, pag. 3. 19) Pelouze u. Cahours, Jahresb. 1863, pag. 528. 20) Morgan, Ann. Chem. u. Pharm. 177, pag. 307; Schorlemmer, ibid. 136, pag. 266. 21) Schorlemmer, ibid. 166, pag. 172. 22) Chapman, Jahresb. 1865, pag. 154. 23) Butlerow, Ann. Chem. u. Pharm. 177, pag. 183. 24) Eltekow, Journ. d. russ. chem. Ges. 14, pag. 384. 25) Rohn, Ann. Chem. u. Pharm. 190, pag. 312. 26) Kaschirsky, Journ. d. russ. ch. Ges. 13, pag. 90. 27) Grimshaw, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 166. 28) Schorlemmer, ibid. 129, pag. 244. 29) Tawildarow, Ber. d. d. chem. Ges. 9, pag. 1442. 30) Henry, ibid. 8, pag. 400. 31) Limpricht, Ann. Chem. u. Pharm. 103, pag. 81. 32) Venable, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 650; Schorlemmer, Ann. 188, pag. 253. 33) Kaschirsky, Journ. d. russ. chem. Ges.

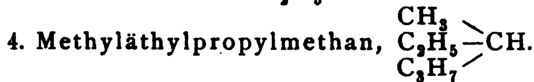
Formel C_7H_{16}; von diesen ist es gelungen fünf zu gewinnen und ihre Eigenschaften mit Sicherheit festzustellen und zwar:

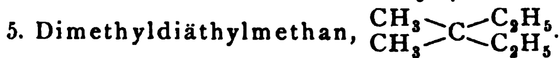
1. Normales Heptan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

2. Isoheptan, Isoamyl oder Dimethyl-Methylbutan, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

34) THORPE u. YOUNG, Ann. Chem. u. Pharm. 165, pag. 12. 35) VENABLE, Am. Soc. 4, pag. 22. 36) Ders., ibid. 4, pag. 255. 37) BRUYLANTS, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 409. 38) SAYTZEW, Ann. Chem. u. Pharm. 185, pag. 144. 39) CROSS, Ann. Chem. u. Pharm. 189, pag. 4; JOURDAN, ibid. 200, pag. 104 40) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 127, pag. 316. 41) Ders., ibid. 127, pag. 318. 42) FRIEDEL, Jahresb. 1869, pag. 514. 43) ROHN, Ann. Ghem. u. Pharm. 190, pag. 313. 44) BUTLEROW, Ann. Chem. u. Pharm. 177, pag. 184. 45) KASCHIRSKY, Journ. d. russ. Ges. 46) VENABLE, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 1650. 47) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 2029. 48) FITTIG, Ann. Chem. u. Pharm. 117, pag. 76. 49) BOUIS u. CARLET, Bull. 1862, pag. 59; Ann. Chem. u. Pharm. 124, pag. 352. 50) CHAPMAN, Zeitschr. f. Ch. 1865, pag. 737; WILLS, Jahresb. 1853, pag. 508; PETERSEN, Ann. Chem. u. Pharm. 118, pag. 69; RAILTON, Jahresb. 1853, pag. 507. 51) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 127, pag. 315; 161, pag. 278. 52) FAGET, Jahresb. 1862, pag. 412. 53) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 177, pag. 303. 54) CROSS, Ann. Chem. u. Pharm. 189, pag 2. 55) KRAFFT, Ber. d. d. chem. Ges. 16, pag. 1723. 56) JOURDAN, Ann. Chem. u. Pharm. 200, pag. 102. 57) ZANDER, Ann. Chem. u. Pharm. 224, pag. 84. 58) WILLS, Jahresber. 1853, pag. 510. 59) CROSS, Ann. Chem. u. Pharm. 189, pag. 5. 60) WILLS, Jahresb. 1853, pag. 509. 61) CROSS, Ann. Chem. u. Pharm. 189, pag. 4. 62) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 177. 63) PETERSEN, Ann. Chem. u. Pharm. 108, pag. 14; PELOUZE u. CAHOURS, Jahresb. 1863, pag. 528. 64) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 127, pag. 318. 65) HOFMANN, Ber. d. d. Ges. 15, pag. 772. 66) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 128, pag. 315; 161, pag. 278; MORGAN, ibid. 177, pag. 308; PELOUZE u. CAHOURS, Jahresb. 1863, pag. 528. 67) FRIEDEL, Jahresb. 1869, pag. 513; KURTZ, Ann. Chem. u. Pharm. 161, pag. 205. 68) SCHTSCHERBAKOW, Journ. d. russ. Ges. 13, pag. 345; Ber. d. d. ch. Ges. 14, pag. 1710. 69) SAYTZEFF, Ann. Chem. u. Pharm. 185, pag. 135. 70) Ders., ibid. 185, pag. 136. 71) GRIMSHAW, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 167. 72) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 172. 73) FAGET. Ann. Ch. u. Pharm. 124, pag. 355. 74) ROHN, Ann. Chem. u. Pharm. 190, pag. 309. 75) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 172. 76) NACHAPETIAN, Zeitschr. f. Ch. 1871, pag. 274. 77) MÜNCH, Ann. Chem. u. Pharm. 180, pag. 333. 78) PAWLOW, Ann. Chem. u. Pharm. 173, pag. 192. 79) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. f. Ch. 1871, pag. 269. 80) PAWLOW, Ann. Chem. u. Pharm. 188, pag. 124. 81) PAWLOW, Ann. Chem. u. Pharm. 188, pag. 124. 82) BUTLEROW, Ann. Chem. u. Pharm. 177, pag. 176. 83) KASCHIRSKY, Journ. d. russ. chem. Ges. 13, pag. 86. 84) BOGOMOLETZ, Ann. Chem. u. Pharm. 209, pag. 78. 85) SAYTZEW, Ann. Chem. u. Pharm. 185, pag. 138. 86) KASCHIRSKY, Journ. d. russ. ch. Ges. 13, pag. 89. 87) LIMPRICHT, Ann. Chem. u. Pharm. 103, pag. 86. 88) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 136, pag. 267; 166, pag. 176. 89) MORGAN, Ann. Chem. u. Pharm. 177, pag. 307. 90) LE BEL, Jahresber. 1875, pag. 261. 91) SCHORLEMMER u. THORPE, Ann. Chem. u. Pharm. 217, pag. 151. 92) GRIMSHAW, Ann. d. Chem. u. Pharm. 166, pag. 167. 93) SCHORLEMMER, Ann. Chem. u. Pharm. 166, pag. 177. 94) ROHN, Ann. Chem. u. Pharm. 190, pag. 134. 95) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. 1870, pag. 518; 1871, pag. 268. 96) PAWLOW, Ann. Chem. u. Pharm. 173, pag. 194. 97) Ders., Ber. d. d. chem. Ges. 9, pag. 1311. 98) KASCHIRSKY, Journ. d. russ. ch. Ges. 13, pag. 90. 99) BUTLEROW, Journ. d. russ. Ges. 7, pag. 44. 100) ELTEKOW, Journ. d. russ. Ges. 14, pag. 382. 101) WÜRTZ, Bull. 5, pag. 307. 102) RENARD, Bull. 39, pag. 540. 103) WARREN u. STORER, Zeitschr. 1868, pag. 229. 104) PELLETIER u. WALTER, BERZ. Jahresber. 21, pag. 470. 105) FITTIG, Ann. Chem. u. Pharm. 117, pag. 77. 106) THORPE und YOUNG, Ann. Chem. u. Pharm. 165, pag. 11. 107) TAWILDAROW, Ber. d. d. ch. Ges. 9, pag. 1442. 108) HENRY, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 400. 109) LIMPRICHT, Ann. Chem. u. Pharm. 103, pag. 82. 110) RUBIEN, Ann. Chem. u. Pharm. 142, pag. 296. 111) MORRIS, Soc. 41, pag. 169. 112) LIMPRICHT, Ann. d. Chem. u. Pharm. 103, pag. 89. 113) BRUYLANTS, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 409. 114) HENRY, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 400. 115) TILDEN, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 1605; RENARD, Bull. 36, pag. 215; MORRIS, Soc. 41, pag. 174. 116) TAWILDAROW, Ber. d. d. chem. Ges. 9, pag. 1442. 117) FUNARO, Gaz. chim. 11, pag. 276. 118) SAYTZEFF, Ann. Chem. u. Pharm. 185, pag. 141. 119) Ders., ibid. 185, pag. 134. 120) Ders., ibid. 185, pag. 136. 121) Ders., ibid. 185, pag. 144.







Normales Heptan, C_7H_{16}, ist zuerst von SCHORLEMMER in der Naphta des Cannel-Kohlentheers entdeckt worden (1); bald darauf fand er es in reichlicher Menge im Petroleum von Pennsylvanien (2). Es ist in demselben stets von einem bei 90° siedendem Isomeren begleitet, welches seine Reinigung sehr erschwert (3), PELOUZE und CAHOURS erhielten aus dem Steinöl ein bei 92—94° siedendes Heptan, welches als ein Gemenge der erwähnten nachgewiesen worden ist (4). Der normale Kohlenwasserstoff tritt in reichlicher Menge auf in den Destillationsproducten der Kalkseife aus Menhadenöl, dem Oel des Fisches, *Alosa Menhaden* (5), ferner entsteht er durch trockne Destillation der Azelaïnsäure, $C_7H_{14}(COOH)_2$, mit Aetzbaryt (6).

Interessant ist sein Vorkommen im Harze einer Fichte, der Nussfichte, *Pinus Sabiniana* DOUGLAS, welche an der Küste Californiens und am Fusse der Sierra Nevada ihre Heimath hat. Destillirt man das Harz, so geht ein flüchtiger Kohlenwasserstoff über, der von W. WENZELL zuerst beschrieben und Abieten benannt wurde (7). THORPE wies nach, dass dasselbe ein Heptan und zwar das normale sein müsse (8). Eine in Gemeinschaft mit SCHORLEMMER später ausgeführte Untersuchung bestätigte diese Ansicht (9).

Der Heptylwasserstoff ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche je nach seiner Herkunft zwischen 98° und 100·5° siedet. Sein spec. Gew. = 0·7085 bei 0° (WARREN) (3); 0·7006 bei 0° und 0·58856 bei 14·9° (THORPE), 0·6840 bei 20·5 (8). Bei der Einwirkung von Chlor und Brom entstehen die entsprechenden secundären Halogenabkömmlinge. Brom in siedendes Heptan eingetragen, erzeugt das secundäre Bromid (10).

Isoheptan, Isoamyl oder Dimethylbutyl-Methan, $(CH_3)_2CH \cdot C_4H_9$. Es wird gewonnen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aethyljodid und Isoamyljodid (11) oder der entsprechenden Bromide (12). Ganz rein wird es erhalten, wenn Methylisoamyljodid, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, mit Zink und Salzsäure reducirt wird (13). WÜRTZ hat ein Gemenge von essigsaurem und önanthsaurem Kali der Electrolyse unterworfen und anstatt des normalen Kohlenwasserstoffs Isoheptan erhalten (13). Der bei 90° siedende Begleiter des normalen Heptans ist sicher Isoheptan.

Dieses ist eine Flüssigkeit und siedet bei 90·3. Spec. Gew. 0·6969 bei 0° (14). Durch Einwirkung von Chlor im diffusen Tageslicht entsteht ein Gemenge eines primären und secundären Chlorids, das nicht zu trennen ist, wohl aber die aus ihm gewonnenen Alkohole.

Triäthylmethan, $(C_2H_5)_3CH$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl und Natrium auf Orthoameisensäureäther neben anderen Produkten (15). Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Petroleumgeruch, die bei 96° siedet. Spec. Gew. = 0·689 bei 27°.

Methyläthylpropylmethan, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)CH$, bildet sich bei gelinder Wärme durch Reaction von Natrium auf ein Gemisch von activem Amyljodid und Aethyljodid (16). Es ist ein farbloses, angenehm petroleumartig

riechendes, leicht bewegliches Oel. Siedep. = 91°. Spec. Gew. = 0·6895 bei 20°. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts; [α] = + 3·93°.

Dimethyldiäthylmethan, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2C$, ist ein Produkt der Umsetzung von Acetonchlorid und Zinkäthyl (17). Dieser tertiäre Kohlenwasserstoff siedet bei 86—87° C., spec. Gew. = 0·7111 bei 0° und 0·6958 bei 26·5°.

Halogenderivate.

Normalheptylchlorid, α-Chlorheptan, $CH_3(CH_2)_5CH_2Cl$, wird durch Sättigen des Oenanthylalkohols mit Chlorwasserstoff in der Kälte und Erhitzen dieser Lösung mit conc. wässeriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° erhalten (18). Es siedet bei 159·2° C. unter Druck von 750 Millim. Spec. Gew. = 0·881 bei 16°.

Secundäres Heptylchlorid, β-Chlorheptan, $CH_3(CH_2)_4CHClCH_3$. Chlorirt man normales Heptan, so erhält man ein Gemenge von α- und β-Heptylchlorid, welches bei 144—156° C. siedet und das spec. Gew. 0·890 bei 0° besitzt (19). Leitet man dasselbe in Dampfform über Aetzkalk, welcher auf eine weit unter der Rothgluth liegenden Temperatur erhitzt ist, so resultiren zwei Heptylene, von denen das eine mit kalter Salzsäure sich zu β-Heptylchlorid verbindet. Dieses siedet nicht ohne Zersetzung zwischen 138—142° C. (20).

Schorlemmer erhielt beim Chloriren des bei 90° siedenden Antheils des Petroleumheptan ein Monochlorproduct, welches zwischen 144—158° sott (2). Chapmann erhielt aus dem Heptylalkohol des Ricinusöls ein bei 168—170° siedendes Chlorid (22).

Pentamethyläthylchlorid, $(CH_3)_3C—C{<}^{Cl}_{(CH_3)_2}$, wird durch allmählichen Zusatz von PCl_5 zum Hydrat des Pentamethyläthols erhalten (23). Es scheidet sich nach dem Schütteln der flüchtigen Reactionsmasse mit kaltem Wasser als weisse, feste Masse ab, deren Geruch sehr an künstlichen Campher erinnert. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt das Chlorid in weissen Nadeln. Schmp. 136°.

Nach Eltekow liegt derselbe bei 123° und der Siedepunkt bei 139° (24). Er ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein flüchtig. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren bilden sich allmählich dicke, durchsichtige und glänzende prismatische Krystalle. Das Chlor wird sofort auf Zusatz von Silbernitrat eliminirt. Alkoholische Kalilauge erzeugt Methylpseudobutyläthylen.

Methylisoamylcarbinolchlorid, $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2CHClCH_3$, bildet sich, wenn man Methylisoamylcarbinol mit Salzsäure sättigt und in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140° erhitzt (25). Farbloses, dünnflüssiges Oel. Siedep. 135—137° C.

Methylaethylisopropylcarbinolchlorid, $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}C{<}\frac{Cl}{C_3H_7}$, entsteht durch Behandeln des Methylaethylisopropylcarbinols mit Salzsäure (26). Siedep. 135—138° bei 757 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·899 bei 0°; 0·894 bei 20°. Bei — 15° bleibt es noch flüssig. Grimshaw erhielt beim Chloriren von Aethylamyl ein Gemenge von Monochloriden, welches zwischen 140—150° überging (27). Schorlemmer isolirte bei demselben Process ein Dichlorid, welches bei 190° sott, und welches er als mit dem Oenanthylidenchlorid identisch ansieht (28).

Dipropyldichlormethan, $(C_3H_7)_2 = CCl_2$, ist das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Butyron neben Monochlorheptylen. Siedep. 181° (29).

Diisopropyldichlormethan, $[(CH_3)=CH]_2CCl_2$, entsteht aus Isobutyron und PCl_3 neben Monochlorheptylen (30). Das Dichlorid zersetzt sich beim

Sieden in Salzsäure und $C_7H_{13}Cl$. Es ist eine farblose Flüssigkeit, Siedepunkt 118—120°. Spec. Gew. 0·9513 bei 9°. Beide Chlorprodukte geben mit alkoholischer Kalilösung gekocht den Kohlenwasserstoff C_7H_{12}.

Oenanthylidenchlorid, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CHCl_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oenanthol (31). Siedep. 191°. Wird das Dichlorid mit Natrium behandelt, so entsteht Heptylen. Mit alkoholischem Kali gekocht, geht es zuerst in Monochlorheptylen und dann in Heptylen über.

Normalheptylbromid, $CH_3(CH_2)_5CH_2Br$, wird wie das Chlorid aus dem normalen Heptylalkohol dargestellt (18). Es siedet bei 178·5° bei 750·6 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·133 bei 16°.

Secundäres Heptylbromid, Methylnormalamylcarbinolbromid, $C_5H_{11}CHBrCH_3$, wird durch Eintropfen von Brom zu siedendem Normalheptan oder Heptan, welches von *Pinus sabiniana* stammt (32). Es ist eine farblose Flüssigkeit, welches unter geringer Zersetzung und Abgabe von Bromwasserstoff bei 165—167° siedet. Spec. Gew. = 1·422 bei 17°. Natriumalkoholat bewirkt Spaltung in Heptylen und Bromwasserstoffsäure.

Tertiäres Heptylbromid, Pentamethyläthylbromid, $(CH_3)_3 \geq C - C \lessgtr^{(CH_3)_2}_{Br}$, wurde gewonnen durch Einwirkung von PBr_3 auf Pentamethyläthol (33). Eine feste, weisse Masse, welche bei 150° schmilzt, in Alkohol leicht und in Aether noch leichter löslich ist.

Heptylendibromid, $C_7H_{14}Br_2$, entsteht durch Addition von Brom zu Heptylen (aus Paraffin) (34). Beim Versuch es zu destilliren, zersetzt es sich bei 150°. Spec. Gew. 1·5146 bei 18·5°.

Heptylenpentabromid, $C_7H_{14}Br_5$. Bromadditionsprodukt des Heptylens (aus dem Heptan des Oeles von *Pinus sabiniana*, durch Behandeln seines Bromids mit Kalilauge gewonnen) (35). Siedep. 209—211°. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, liefert es Monobromheptylen. Siedep. 156—158° (36).

Oenanthylidenbromid, $CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 —CHBr_2$, lässt sich darstellen durch Einwirkung von Phosphorchlorobromid auf Oenanthol (37) Siedep.? Erhitzt man es im geschlossenen Rohre, so erhält man Monobromönanthylen (Siedep. 165°) und Oenanthyliden, C_7H_{12} (Siedep. 100°). Mit ammoniakalischer Silberlösung erzeugt es einen Niederschlag.

Hexabromheptan, Heptonbromid, $C_7H_{10}Br_6$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Hepton, C_7H_{10}, und stellt ein dickes, etwas röthlich gefärbtes Oel dar (38).

Normales Heptyljodid, $CH_3(CH_2)_5CH_2J$, wird durch Erhitzen des normalen Alkohols mit Jodwasserstoff erhalten (39). Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 201° unter 754·8 Millim. Druck siedet. Spec. Gew. = 1·346 bei 16°.

SCHORLEMMER erhielt durch Behandeln des aus dem Petroleumheptan (Siedep. 98°) erhaltenen Heptylalkohols mit Jod und Phosphor ein Jodid vom Siedep. 190° (40), ferner ein solches durch Addition von Jodwasserstoffsäure zu Heptylen, welches aus demselben Petroleumheptan stammte. Es siedet bei 170° (41).

Dipropylcarbinoljodid, $\frac{C_3H_7}{C_3H_7} > C <\frac{H}{J}$, entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dipropylcarbinol (42); Flüssigkeit. Siedep. 185°.

Methylisoamylcarbinoljodid, $\frac{CH_3}{C_5H_{11}} > C <\frac{J}{H}$, wurde aus dem entsprechen-

den Alkohol durch Zusammenbringen mit Phosphor und Jod bei gelinder Wärme dargestellt (43). Farbloses, am Licht sich schnell bräunendes Oel. Siedep. 165—175°.

Dimethylpseudobutylcarbinoljodid, $\frac{CH_3}{CH_3}>CJ-C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$, fällt in weissen Flocken aus der concentrirten, alkoholischen Lösung des Pentamethylätholhydrats beim Einleiten von Jodwasserstoffgas bis zur Sättigung (44). Es stellt eine campherähnliche, weisse, in Alkohol wenig lösliche, nicht lichtbeständige Masse dar und schmilzt bei 140—142° C. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, entsteht ein Heptylen, $\frac{CH_3}{CH_2}\geq C-C(CH_3)_3$.

Methyläthylisopropylcarbinoljodid, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\frac{J}{C_3H_7}$, entsteht beim Behandeln des Methyläthylisopropylcarbinols mit Jodwasserstoffsäure (45). Es lässt sich ohne starke Zersetzung nicht destilliren. Siedep. 145—147°. Spec. Gew. = 1·93 bei 0°; = 1·373 bei 20°. Bei —15° noch nicht fest.

Methylnormalamylcarbinoljodid, $\frac{CH_3}{C_5H_{11}}>C<\frac{H}{J}$, lässt sich leicht durch längeres Kochen einer Mischung von Heptylbromid und alkoholischem Jodkalium bereiten (46). Es bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 50 Millim. bei 98° siedet. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, tritt Spaltung in Heptylen und Jodwasserstoff ein.

Nitroheptan, $C_7H_{15}(NO_2)$?, entsteht beim Erhitzen von amerikanischem Steinölheptan mit roher Salpetersäure (47). Siedep. 193—197°. Spec. Gew. 0·9369 bei 19°. Löst sich anscheinend unzersetzt in warmer concentrirter Kalilauge.

Heptylalkohole.

Normaler Heptylalkohol, $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$.

Fittig war der erste, welcher den Versuch machte, diesen Alkohol zu gewinnen. Er erhitzte Oenanthol mit gelöschtem Kalk und erhielt neben Oenanthylsäure und anderen Körpern eine Flüssigkeit, welche, obgleich nicht rein, doch der Hauptsache nach den Alkohol darstellte (48). Bouis und Carlet reducirten Oenanthol mit Eisessig und Zink unter Druck. Das entstandene Acetat lieferte beim Verseifen Heptylalkohol, dessen Siedep. bei 165° lag, daher noch nicht rein war (49). Er wurde ferner gewonnen durch Destillation des ricinusölsauren Natriums mit Natron, wobei auch der secundäre Alkohol auftritt (50). Chlorirt man Steinölheptan, so erhält man, wie schon erwähnt, das α- und β-Chlorheptan, welche sich in die entsprechenden Alkohole überführen und trennen lassen (51). Aus dem Weintreberfuselöl wurde bei dem Rectificiren über Kali neben Caprylalkohol Heptylalkohol erhalten, der bei 155—160° siedet. Man muss trotz dieses Siedepunktes annehmen, dass der normale Alkohol vorlag, da seine Oxydation Oenanthsäure ergab (52). Rein erhält man den Alkohol bei der Reduction des Oenanthols mit Natriumamalgam und Wasser, wobei das Gemisch stets neutral gehalten werden muss (53). Noch besser ist es, anstatt Wasser Eisessig zu nehmen (53). Krafft empfiehlt als die ausgiebigste Reductionsmethode Eisessig und Zinkstaub (55).

Darstellung (56). Den Aldehyd löst man im zehnfachen Gewicht Eisessig, trägt 3 bis 4 Thle. Zinkstaub in grösseren Zwischenräumen ein und erhitzt — nachdem man einige Stunden leicht vorgewärmt hat — während einer Woche zum gelinden Sieden der Mischung. Schliesslich giesst man die erkaltete, saure Lösung vom Salzkuchen ab und fällt durch Wasserzusatz den Essigäther aus. Die aufschwimmende, ölige Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Wasser von anhängender Säure befreit und unter vermindertem Druck rectificirt. Der nun reine Essigäther

wird mit Kalilauge verseift. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der Alkohol ab. Dieser wird über Kaliumcarbonat getrocknet und rectificirt.

Der Heptylalkohol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 175·5° bei 755 Millim. Druck (53). Spec. Gew. = 0·838 bei 0°; = 0·830 bei 16° (54). Genauere Bestimmungen ergaben: Siedep. 175·8 bei 760° Millim.; spec. Gew. = 0·8342 bei 0°; Vol. bei $t°$ (bei 0° = 1) = $1 + 0{\cdot}0_3 82994\,t + 0{\cdot}0_6 24690\,t^2 + 0{\cdot}0_7 10979\,t^3$ (57) ($0{\cdot}0_3 82994 = 0{\cdot}00082994$).

Heptylmethyläther, $C_7H_{15}OCH_3$. Aus Methyljodid und Natriumheptylat (58). Siedepunkt 160·5—161°; spec. Gew. = 0·830 bei 16·5°.

Heptyläthyläther, $C_7H_{15}OC_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen des Heptyljodids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf 180° (59). Schwach nach Citronen riechende Flüssigkeit. Siedep. 166° bei 755 Millim. Druck; spec. Gew. 0·791 bei 0°. Wills giebt für seinen aus Aethyljodid und Natriumheptylat gewonnenen Aether den Siedepunkt 177° und das spec. Gewicht = 0·791 bei 16° an (60).

Isoamylheptyläther, $C_7H_{15}OC_5H_{11}$. Aus Isoamyljodid und Natriumheptylat. Siedepunkt 220—221°; spec. Gew. = 0·608 bei 20° (58).

Heptylacetat, $C_7H_{15}O_2C_2H_3$, entsteht beim Erhitzen des Heptyljodids mit Kaliumacetat und Eisessig auf 180° in zugeschmolzenen Röhren (61). Angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit. Siedep. 191·5° unter 758·5 Millim. Druck; spec. Gew. 0·874 bei 16°.

Schorlemmer erhitzte das aus Petroleum gewonnene Heptylchlorid mit essigsaurem Kali und Weingeist auf 120—130°. Das reine Produkt ging zwischen 179—180° über. Zweifellos muss dieses, da das Heptylchlorid, wie später nachgewiesen, ein Gemenge von α- und β-Chloriden darstellt, die den beiden entsprechenden Ester enthalten (62).

Heptylheptylat, $C_7H_{15}OC_7H_{13}$, bildet sich beim Erhitzen von Aethyljodid mit Silberheptylat zuerst auf 100°, dann auf 180° (60). Siedep. 270—272° unter 760 Millim. Druck; spec. Gew. = 0·870 bei 16°.

Heptylamin, $C_7H_{15}NH_2$, wurde erhalten durch Erhitzen von Heptylchlorid (aus Steinöl) mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (63). Oelige Flüssigkeit, leichter als Wasser und in diesem leicht löslich. Siedep. 145—147° (64). Wahrscheinlich liegt hier ein Gemisch von α- und β-Heptylaminen vor, s. Heptylacetat.

Hofmann stellte durch Eintragen eines Gemisches von 1 Mol. Caprylsäureamid und 1 Mol. Brom in 5 § Kalilauge Heptylamin dar, welches bei 153 bis 155° sott (65).

Das Chlorhydrat, $C_7H_{15}NH_2HCl$, krystallisirt in kleinen Schuppen. In Wasser und Alkohol leicht löslich (65).

Chlorplatinat $(C_7H_{15}NH_2HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser, sowie aus Alkohol und Aether in kleinen, gelben Schuppen (64, 65).

Methylpentylcarbinol, Aethylamylcarbinol, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH·OH—CH_3$, entsteht aus dem normalen β-Chlorid, welches etwa bei 145° siedet. Siedep. 160—162°. Bei der Oxydation liefert er zuerst ein Keton, $C_7H_{14}O$ (Siedep. 150—152°), und dann Essigsäure und normale Valeriansäure. Da die Angaben der Siedepunkte u. s. w. bei den verschiedenen Autoren differiren, so muss angenommen werden, dass der Alkohol noch nicht rein dargestellt worden ist.

Dipropylcarbinol, $CH_3—CH_2—CH_2—CHOH—CH_2—CH_2—CH_3$, ist das Reductionsprodukt des Butyrons, mittelst wenigem Wasser und Natrium (67). Es ist auch dargestellt worden durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Zinkpropyl (68). Der Alkohol ist zähflüssiger wie Butyron, von stechendem Geruch. In Wasser wenig löslich. In Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Siedepunkt 149—150°; spec. Gew. 0·814 bis 25° (67). Nach neuerer Forschung Siedep. 153—154°; Spec. Gew. 0·8325 bei 0° (68).

Normal-Diallylcarbinoltetrabromid, Dipropylcarbinoltetrabromid,

$\frac{CH_2Br-CHBr-CH_2}{CH_2Br-CHBr-CH_2}>CHOH$, bildet sich, wenn man zu einer Lösung des Diallylcarbinols in Aether die berechnete Menge Brom zufliessen lässt (69). Es ist eine farblose, durchsichtige, syrupartige Flüssigkeit. Nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Diallylcarbinoltetrabromidessigester, $C_7H_{12}Br_4(O_2CCH_3)$, der Diallylcarbinolessigester addirt vier Atome Brom wie das freie Carbinol (70). Syrupartige Flüssigkeit.

Primärer Isoheptylalkohol, Isohexylcarbinol, $\frac{CH_3}{CH_3}>CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$, entsteht neben dem secundären Alkohol aus dem Aethylamylchlorid (71) und dem Chlorid, welches aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan (72) gewonnen wird. Beide Chloride sind ein Gemenge von primärem und secundärem Isoheptylchlorid.

Der aus dem Aethylamylchlorid gewonnene Alkohol siedet bei 163—165°, der aus Petroleumheptan gewonnene bei 165—170°. Sein Geruch erinnert an Fuselöl. Bei der Oxydation entsteht Isoönanthsäure. Vielleicht ist der von FAGET aus dem Fuselöl des Weintreberbranntweins isolirte, bei 155—165° siedende Alkohol der primäre Isoalkohol (73).

SecundärerIsoheptylalkohol, Methylisoamylcarbinol, $\frac{CH_3}{CH_3}>CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$. Wurde neben dem primären Alkohol aus Aethylamylchlorid und Petroleumheptylchlorid gewonnen s. o. (71). Glatt wird es dargestellt durch Reduktion von Methylisoamylketon mit Natrium (74). Der Alkohol ist ein farbloses, nicht dünnflüssiges Oel von unangenehmem, fuseligem Geruch. Siedep. 148 bis 150°. Spec. Gew. 0·8185 bei 17·5° auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen. Bei der Oxydation erhält man den Methylisoamylketon. Dieser zerfällt wieder in Essigsäure und Isovaleriansäure. Der aus dem Petroleumheptan gewonnene Alkohol gab oxydirt zuerst ein Keton (Siedep. 142—146°) und Essigsäure. Valeriansäure wurde nicht aufgefunden, es ist also zweifelhaft, ob hier ein Isoheptylderivat vorliegt (75).

Methylisoamylcarbinacetat, $CH_3-CH(O_2C_2H_3)-CH_2-CH_2-CH<\frac{CH_3}{CH_3}$, bildet sich beim Erwärmen des Alkohols mit Chloracetyl auf dem Wasserbade. Siedep. 166 bis 168° (74).

Triäthylcarbinol, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>C<\frac{C_2H_5}{OH}$, wurde durch Einwirkung von Propionylchlorid auf Zinkäthyl dargestellt. Campherartig riechende Flüssigkeit (76). Siedep. 130—142°. Spec. Gew. 0·8593 bei 0°. Mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, liefert der Alkohol zum Theil Essigsäure und Propionsäure, zum Theil unter Wasserabspaltung ein Heptylen, dem die Formel $(C_2H_5)_2=C=CH-CH_3$ zugesprochen wird.

Diisopropylcarbinol, $\frac{(CH_3)_2=CH}{(CH_3)_2=CH}>CHOH$, wird durch Reduktion des Diisopropylketon neben einem Pinakon gewonnen (77). Die Operation wird derart ausgeführt, dass man das Keton mit seinem $3\frac{1}{2}$fachen Gewicht Benzol löst, über ein gleiches Volumen Wasser schichtet und Natrium einträgt.

Der Carbinol ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm ätherischem, etwas pfeffermünzähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, Siedep. 131 bis 132°. Spec. Gew. 0·8323 bei 17° C. In Wasser theilweise, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Isobutyldimethylcarbinol, $(CH_3)_2=CH-\frac{CH_2}{CH_3}>C<\frac{CH_3}{OH}$, bildet sich

durch Einwirkung von 1 Mol. Isovalerylchlorid auf 2 Mol. Zinkmethyl und Zersetzung des Produkts mit Wasser (78). Es bildet sich zuerst das entsprechende Keton und nach 30tägigem Stehen der Alkohol. Dieser wurde auch dargestellt durch Addition von Jodwasserstoff zu Isopropyldimethyläthylen, $(CH_3)_2 = CH - CH = C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, und durch Behandeln des entstandenen Jodids mit feuchtem Silberoxyd (79). Farblose leichte Flüssigkeit, in Wasser fast unlöslich, von starkem campherartigem Geruch und von brennendem Geschmack. Bei 20° erstarrt sie noch nicht, wird aber dickflüssig. Siedep. 129—131°. Sie liefert bei der Oxydation Isobuttersäure und Essigsäure. Das Jodid liefert mit alkoholischem Kali zersetzt ein bei 83—84° siedendes Heptylen.

Propyläthylmethylcarbinol, $\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$, wird dargestellt durch Einwirkung von 1 Mol. Butyrylchlorid auf 1 Mol. Zinkmethyl und Zusatz von 1 Mol. Zinkäthyl nach beendigter Reaction (80). Es bildet sich dann die Verbindung $\begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ OZnCH_3 \end{smallmatrix}$, welche mit Wasser zersetzt wird. Oelige Flüssigkeit. Siedep. 135—138°. Das Jodid giebt mit alkoholischer Kalilösung das entsprechende bei 90—95° siedende Heptylen.

Isopropyläthylmethylcarbinol, $\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ (CH_3)_2 = CH \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$, entsteht wie sein Isomeres aus Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (81). Oelige Flüssigkeit, deren Geruch stark an das Hydrat des Pentamethyläthols erinnert, er ist campherartig und auf Schimmel hinweisend. Siedep. 124—127°. Das Jodid giebt ein bei 75—80° siedendes Heptylen.

KASCHIRSKY erhielt bei der Reaction zwischen Brombutyrylbromid und Zinkmethyl einen tertiären Alkohol, den er als Isopropyläthylmethylcarbinol anspricht, trotzdem die physikalischen Constanten nicht mit dem von PAWLOW gefundenen übereinstimmen (86). Siedep. 138—140° bei 750 Millim. Druck; spec. Gew. 0·8487° bei 0°; 0·8329 bei 21°. Zerfällt bei der Oxydation in Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure. Das aus ihm gewonnene Heptylen siedet bei 92—95°.

Trimethylcarbyldimethylcarbinol, Pentamethyläthol, $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \!\!- C - C \!\!-\! \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$. Dieser ist als fünffach methylirter Aethylalkohol aufzufassen und wurde gewonnen aus Trimethylacetylchlorid, Zinkmethyl und Natrium (82), aus Bromisobutyrylbromid, $(CH_3)_2 = CBr - COBr$, und Zinkmethyl (83) und aus Trichloracetylchlorid und Zinkmethyl (84).

Darstellung: Man wirft in eine Mischung von 1 Molekül Trimethylchlorid und 2 Molekülen Zinkmethyl einige Stückchen Natrium. Nach einigen Tagen giesst man die Flüssigkeit von den Natriumstückchen und dem ausgeschiedenen Zink ab und erwärmt sie in geschlossenen Röhren auf 60—65° einige Stunden. Der rothe Röhreninhalt verwandelt sich bald in eine krystallinische Masse. Diese wird durch Wasser unter Entwicklung von Methan und Abscheidung von Zinkhydroxyd zersetzt. Man löst diesen in Salzsäure und destillirt. Es geht

Das Hydrat des Carbinols, $2C_7H_{15}OH + H_2O$, über. Dieses bildet lange Nadeln, welche sich bei 100° im Rohre erhitzt unter Wasserabgabe dissociiren. Schmp. 83°. Sehr flüchtig. Der wasserfreie Alkohol wird erhalten beim Trocknen des Hydrats über Aetzbaryt. Er verflüssigt sich dabei und erstarrt dann beim Abkühlen zu Nadeln. Schmp. + 17°. Siedep. 131—132°. Sehr hygroskopisch. Das Jodid giebt mit alkoholischem Kali ein Heptylen, das Trimethylcarbylmethylen, das in Berührung mit etwas Alkohol und Salpetersäure wieder den Carbinol bildet.

Tetraoxydipropylcarbinol, $C_7H_{11}(OH)_5$, oder
$\begin{matrix} CH_2OH-CHOH-CH_2 \\ CH_2OH-CHOH-CH_2 \end{matrix} > CHOH$, ist nur in seinem Essigester bekannt, da beim Verseifen desselben unter Abspaltung 1 Mol. Wasser ein Anhydrid sich bildet (85). Zur Darstellung des Esters wird das Tetra-Bromid des Diallylcarbinolacetats mit Silberacetat und Eisessig in geschlossenem Rohr auf 160° erhitzt. Es ist ein dicker Syrup, der sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löst.

Heptylenverbindungen.

Normales Heptylen, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$. Wurde zuerst aus Oenanthylidenchlorid durch Erwärmen mit Natrium gewonnen (87), dann durch Erhitzen von gechlortem Normalheptan mit Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (88) oder Ueberleiten desselben über weit unter Rothgluth erhitzten Aetzkalk (89). In den beiden letzten Fällen entstehen zwei Heptylene, von denen sich das eine schon in der Kälte mit rauchender Salzsäure zu dem secundären Heptylchlorid verbindet. Das normale Heptylen bleibt intact. Dieses ist eine farblose, bewegliche, lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 98—99°. Spec. Gew. = 0·7026 bei 19·5°. Mit rauchender Salzsäure auf 120° erhitzt bildet es das normale Heptylchlorid und mit Jodwasserstoffsäure bei derselben Temperatur das normale Jodid. Nach Le Bel bildet das Heptylen mit Wasser ein Hydrat (90).

β-Heptylen, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$, bildet sich aus dem secundären Heptylchlorid, welches sich beim Chloriren des Normalheptans neben dem Normalchlorid bildet, durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig (88) oder durch Ueberleiten über erhitzten Aetzkalk (89). s. oben, Siedep. 89°. Es verbindet sich in der Kälte mit rauchender Salzsäure zu secundärem Heptylchlorid. Der Oxydation unterworfen liefert es Essigsäure und Valeriansäure (91).

Aethylisoamylen, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH_2-CH_2-CH_2=CH-CH_3$?. Entsteht beim Erhitzen von gechlortem Aethylisoamylchlorid (92) oder von gechlortem Petroleumheptan (Siedep. 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (93). Man erhält ein Gemenge zweier Heptylene, welche bei 91° sieden, das spec. Gew. 0·7060 bei 16° besitzen, und von denen das eine sich in der Kälte schon mit rauchender Salzsäure bindet. Nach den Beobachtungen, welche man bei dem normalen Heptan gemacht hat, giebt man dem entstandenen Chlorid die Structur $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH_3$, und in weiterer Folge dem Kohlenwasserstoff die angegebene Formel.

Aus Methylisoamylcarbinoljodid erhält man beim Kochen mit wässerig-alkoholischem Kali ein Gemenge von zwei Heptylenen, welches zwischen 75°—80° siedet (94). Das eine Heptylen ist mit dem vorigen wohl identisch, dem andern wird die Formel $(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ zukommen.

Pseudoheptylen, Dimethylisopropyläthylen,
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C=CH-CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Oxyisocaprylsäure, $(C_3H_7)_2C < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$, mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 180° (95) und beim Digeriren des Dimethylisobutylcarbinoljodids mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade (96). Es bildet eine Flüssigkeit, welche eine dem Amylen ähnlichen Geruch besitzt. Siedep. 83°—84°. Spec. Gew. 0·7144 bei 0°.

Diäthylmethyläthylen, $C_2H_5-CH=C < \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$, ist aus dem Jodür des

Methyläthylpropylcarbinols durch Erhitzen mit alkoholischem Kali abgeschieden worden. Siedep. 90—95°. Vereinigt sich mit Brom zu Dibromid (97).

Aethyltrimethyläthylen, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{=}C{<}\frac{CH_3}{C_2H_5}$, entsteht auf dieselbe Weise wie das vorhergehende Heptylen aus dem Jodür des Methylisopropylcarbinols (97). Siedep. 75°—80°. Nach einer neueren Untersuchung: Siedep. 92—95° bei 757 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·7355 bei 0°; 0·7188 bei 21° (98). Mit Brom bildet sich ein flüssiges Dibromid.

α-Methylpseudobutyläthylen, Trimethylcarbylmethyläthylen, $(CH_3)_3{\equiv}C-C{<}\frac{CH_3}{CH_2}$. Zu seiner Darstellung erhitzt man das Jodür des Pentamethyläthols mit alkoholischer Kalilauge und Aetzkali. Nach vollendeter Reaction treibt man den Alkohol über. Wasser scheidet aus diesem den Kohlenwasserstoff ab (99). ELTEKOW erhielt ihn beim Erhitzen von Trimethyläthylen mit Jodmethyl und Bleioxyd auf 225° (100).

Bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Campher und Terpentinöl erinnernden Geruch. Siedep. 78—80°. Die Halogenwasserstoffsäuren werden begierig aufgenommen unter Bildung der Halogenüre. Mit Brom wird ein festes Dibromid gebildet, dieses liefert mit Bleioxyd und Wasser erhitzt einen Aldehyd, $C_7H_{14}O$. Lässt man den Kohlenwasserstoff mit Wasser, etwas Salpetersäure und Alkohol längere Zeit in Berührung, so verwandelt er sich in Pentamethyläthol.

Heptylene unbekannter Constitution sind erhalten worden:

1. Beim Behandeln von Fuselöl mit Chlorzink (101), Siedep. 80—85°. Das Dibromid siedet bei 110° und 20 Millim. Druck.
2. Aus der Harzessenz (102), Siedep. 95—98°. Spec. Gew. 0·742.
3. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (103). Siedep. 94. 1°.
4. Bei der trocknen Destillation bituminöser Schiefer (104). Siedep. 80—85°.
5. Aus Oenanthol und Kalk (105). Siedep. 95—100°.
6. Aus überhitztem Paraffin (106). Siedep. 94—97°.
7. Aus Hexahydrotoluol. S. Toluol.

Heptylenmonochlorid, $C_3H_7-CCl=CH-CH_2-CH_3$, bildet sich neben dem Heptylendichlorid, $C_7H_{14}Cl_2$, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Butyron (107). Siedep. 141°.

Heptylenmonochlorid, $(CH_3)_2=CH-CCl=C=(CH_3)_2$, entsteht beim Destilliren von Isobutyron mit Phosphorpentachlorid und aus dem daneben auftretenden Dichlorid, $C_7H_{14}Cl_2$, durch Salzsäureabspaltung beim Sieden (108). Es ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedep. 118°—120°. Spec. Gew. 0·9513 bei 9°. Längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, geht das Chlorid in Tetramethylallylen, $(CH_3)_2=C=C=(CH_3)_2$, über.

Heptylenmonochlorid, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH{=}CHCl$ (?). Dieses wurde durch Erhitzen des Oenanthylidenchlorids mit alkoholischer Kalilauge erhalten (109). Siedep. 155°.

Heptylenmonobromid, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CHBr$ (?), bildet sich neben Oenanthyliden beim Erhitzen des Oenanthylidendibromids mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre (37). Siedep. 165°.

Heptylenmonobromid, $C_7H_{13}Br$, entsteht aus dem Heptylendibromid, welches aus dem Heptan von *Pinus sabiniana* gewonnen wird, durch Behandeln mit alkoholischem Kali (36). Siedep. 156—158°.

Tetrabromheptylen, $C_7H_{10}Br_4$, bildet sich beim Behandeln des Oenanthylidens mit überschüssigem Brom im Sonnenlichte, so lange sich noch Bromwasserstoff entwickelt (110). Gelbliches, fenchelartig riechendes Oel, das schwerer ist als Wasser. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Weingeist.

Heptylenglycol, Heptinglycol, $CH_3-CH=C(OH)-CH(OH)-C_3H_7$. Dieser entsteht aus dem Methylpropylisoallylen in wochenlanger Berührung mit Wasser (111). Beim Abdampfen der wässerigen Lösung erhält man weisse Krystalle, welche das Hydrat, $C_7H_{12}(OH)_2 + H_2O$, darstellen. Beim Erhitzen beginnen sie bei etwa 100° zu sublimiren und schmelzen bei 106° unter Abgabe 1 Mol. Wasser. Der wasserfreie Glycol schmilzt bei 89·5° und siedet unzersetzt bei 195·6°. Oxydirt man ihn oder den Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure, so entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und

Dinitroheptylen, $C_7H_{12}(NO_2)_2$. Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Tafeln und schmilzt bei 182°. Es ist in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Heptinverbindungen.

Oenanthyliden, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$, erhielt zuerst LIMPRICHT durch Erhitzen des Oenanthylidenchlorids mit alkoholischem Kali auf 150° in zugeschmolzenen Röhren (112). Es ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Liquidum, intensiv lauchartig riechend. Siedep. 106—108 (110). Brom wirkt mit Heftigkeit ein unter Bildung von Di- und Tetrabromid (110). Ammoniakalische Silberlösung erzeugt mit dem Kohlenwasserstoff eine weisse Silberverbindung, ammoniakalische Kupferlösung eine gelbe Kupferverbindung (113).

Tetramethylallylen, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=C=C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, aus Diisopropyldichlormethan durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (114). Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 70° C. Ist nicht acetylenartig, indem es weder Silber- noch Kupferlösung fällt.

Methylpropylisoallylen, $CH_3-CH=C=CH-C_3H_7$?, ist der bei 103—104° siedende Antheil der Harzessenz, welche bei der Destillation des Colophoniums gewonnen wird (115). Spec. Gew. 0·8031 bei 20°. Charakteristisch riechende Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit Wasser in das Hydrat des Heptinglycols verwandelt. Wie dieser färbt sie sich beim Erwärmen mit Säuren erst gelb, dann roth, grün, tiefblau. Die so entstandene Flüssigkeit färbt Alkohol schön grün. Mit Schwefelsäure erwärmt geht das Heptin in das bei 245—247° siedende Polymere, $C_{14}H_{24}$, über. Es ruft in ammoniakalischer Kupferoxydul oder Silberlösung keine Fällung hervor, verbindet sich direkt mit 2 Atomen Brom und absorbirt sehr leicht Sauerstoff.

Bei der Oxydation mittels Kaliumbichromat wird das Heptin in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·3) oxydirt, liefert es Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und Dinitroheptylen, $C_7H_{12}(NO_2)_2$.

Es nimmt 1 Mol. Jodwasserstoffgas auf. Das entstandene Monojodid, $C_7H_{13}J$, siedet unter Zersetzung bei 140—150°. Silberoxyd, Bleihydroxyd und Kaliumacetat führen es in Heptin über.

Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Diheptin, $C_{14}H_{24}$. Siedep. 245—247°. An der Luft verharzt es unter Sauerstoffaufnahme. Ein anderes Polymeres er-

hielt TAWILDARUW bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Butyron (116). Siedep. 200—250°.

Heptyliden ist in kleiner Menge bei der Destillation von bernsteinsaurem Kalk erhalten worden (117). Siedep. 115—125°.

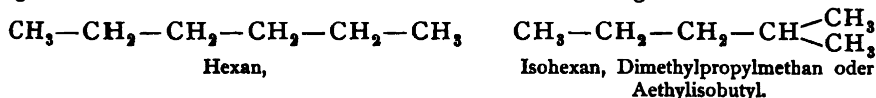
Diallylcarbinolchlorid, $C_7H_{11}Cl$, wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diallylcarbinol gewonnen (118). Es ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem, terpentinartigem Geruch. Es destillirt unter theilweiser Abspaltung von Salzsäure bei 144°. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt liefert es ein Hepton, C_7H_{10}.

Diallylcarbinol, $\frac{C_3H_5}{C_3H_5}>CHOH$, Bd. I, pag. 438.

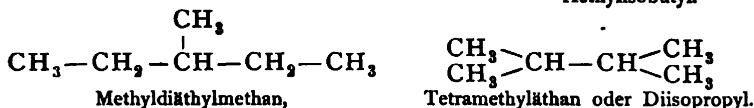
Hepton, C_7H_{10}. Dieser Kohlenwasserstoff ist eine in Wasser unlösliche, farblose Flüssigkeit und hat einen eigenthümlichen, charakteristischen, an Petroleum erinnernden Geruch (121). Siedep. 115°. Bildet wahrscheinlich ein Hydrat. Mit Brom entsteht ein Hexabromid, $C_7H_{10}Br_6$.

Tropiliden, C_7H_8 (s. Bd. I, pag. 313). BEREND.

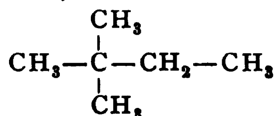
Hexylverbindungen.*) Hexylwasserstoffe, C_6H_{14}. Die Theorie verlangt deren fünf. Diese sind alle bekannt und haben folgende Strukturformeln:


$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Hexan,

$CH_3-CH_2-CH_2-CH<\frac{CH_3}{CH_3}$
Isohexan, Dimethylpropylmethan oder Aethylisobutyl.


$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
Methyldiäthylmethan,

$\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CH<\frac{CH_3}{CH_3}$
Tetramethyläthan oder Diisopropyl.


$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$
Trimethyläthylmethan oder Trimethylpropan.

*) 1) WILLIAMS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, pag. 126. 2) PELOUZE u. CAHOURS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 289; 127, pag. 190; Jahresb. 1860, pag. 410. 3) SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 125, pag. 107. 4) RENARD, Ann. chim. phys. (6) 1, pag. 226. 5) RICHE, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 432; Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, pag. 106; DALE, Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, pag. 245. 6) ERLENMEYER und WANKLYN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 136; Jahresb. 1863, pag. 521. 7) SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, pag. 277. 8) BERTHELOT, Jahresb. 1867, pag. 345. 9) WREDEN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 187, pag. 163. 10) BRÜHL, Ann. d. Chem. u. Pharm. 200, pag. 184. 11) ZANDER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 214, pag. 165. 12) SCHIFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 220, pag, 87. 13) PAWLEWSKI, Berl. Ber. 16, pag. 2634. 14) SCHIFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 223, pag. 104. 15) ETARD, Berl. Ber. 10, pag. 236. 16) PELOUZE u. CAHOURS, Jahresb. 1862, pag. 411. 17) WAHL, Berl. Ber. 10, pag. 402. 18) SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 188, pag. 250. 19) WARREN, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 668. 20) WÜRTZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 96, pag. 364; Jahresb. 1855, pag. 574. 21) WISLICENUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 219, pag. 312. 22) LE BEL, Bull. soc. chim. 25, pag. 546. 23) JUST, Ann. d. Chem. u. Pharm. 220, pag. 150. 24) SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, pag. 184. 25) SILVA, Berl. Ber. 5, pag. 984. 26) BOUCHARDAT, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 699. 27) RICHE, Ann. chim. phys. (5) 9, pag. 432. 28) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 9, pag. 268. 29) BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 124. 30) ZANDER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 214, pag. 167. 31) GONANOW, Ann. d. Ch. u. Pharm. 165, pag. 107. 32) CAHOURS, Jahresb. 1863, pag. 525. 33) LIEBEN u. JANECEK, Ann. d. Chem. u. Pharm. 187, pag. 139. 34) SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, pag. 272. 35) ERLENMEYER u. WANKLYN, Jahresb. 1864, pag. 509; Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 143. 36) MOR-

Normales Hexan, Caproylwasserstoff, C_6H_{14}. Es wurde zuerst in dem Theeröl der Bogheadkohle aufgefunden und von seinem Entdecker C. Greville

---

gan, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, pag. 305. 37) Le Bel, Berl. Ber. 5, pag. 216. 38) Domac, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 313; Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 199, pag. 141. 39) Friedel u. Silva, Compt. rend. 76, pag. 226; Jahresb. 1873, pag. 340. 40) Butlerow, Bull. soc. chim. 5, pag. 24. 41) Pawlow, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, pag. 124. 42) Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, pag. 184. 43) Silva, Bull. soc. chim. 6, pag. 36; Berl. Ber. 7, pag. 953. 44) Cahours, Jahresb. 1863, pag. 525. 45) Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, pag. 187. 46) Friedel u. Silva, Berl. Ber. 6, pag. 35. 47) Würtz, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 161. 48) Henry, Bull. soc. chim. 41, pag. 363. 49) Lieben u. Janecek, Ann. d. Chem. u. Pharm. 187, pag. 137. 50) Dies., Monatsh. f. Chem. 4, pag. 33. 51) Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 188, pag. 250. 52) Erlenmeyer u. Wanklyn, Ann. 135, pag. 141; Hecht u. Strauss, ibid. 172, pag. 69. 53) Hecht, Berl. Ber. 11, pag. 1423. 54) Pawlow, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, pag. 124. 55) Kaschirsky, Journ. d. russ. chem. Ges. 13. pag. 84. 56) Eltekow, ibid. 10, pag. 220. 57) Friedel u. Silva, Jahresber. 1873, pag. 340. 58) Pelouze u. Cahours, Ann. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 293. 59) Caventou, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 126; Reboul u. Truchot, ibid. 144, pag. 247. 60) Tollens u. Wagner, Berl. Ber. 6. pag. 589. 61) Henry, Journ. f. pr. Chem. (2) 8, pag. 57. 62) Bouchardat, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 699. 63) Hecht, Berl. Ber. 11, pag. 1054. 64) Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, pag. 250. 65) Saytzeff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 185, pag. 157. 66) Henry, Berl. Ber. 7, pag. 23. 67) Merz u. Weith, Berl. Ber. 11, pag. 2250. 68) Henry, Ann. scientif, Brux. 1878. 69) Henry, Berl. Ber. 7, pag. 21. 70) Wahl, Berl. Ber. 10, pag. 1234. 71) Henry, Jahresb. 1878, pag. 380. 72) Destrem, Ann. chim. phys, (5) 27, pag. 67. 73) Franchimont u. Zinke, Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 196. 74) Lieben u. Janecek, Ann. d. Chem. u. Pharm. 187, pag. 138. 75) Pelouze u. Cahours, Jahresb. 1863, pag. 526. 76) Erlenmeyer u. Wanklyn, Jahresb. 1861, pag. 731; 1862, pag. 480. 77) Würtz, Ann. d. Chem. u. Pharm. 132, pag. 306. 78) Jekyll, Jahresb. 1870, pag. 449. 79) Domac, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 310; Hecht, Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, pag. 148; Erlenmeyer u. Wanklyn, ibid. 135, pag. 130. 80) Hecht, Ann. d. Chem. u. Pharm. 209, pag. 311. 81) Niederist, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, pag. 351. 82) Rayman u. Preis, Ann. 223, pag. 322. 83) Krafft, Berl. Ber. 9, pag. 1085. 84) Hecht, Berl. Ber. 11, pag. 1421. 85) Purdie, Chem. Soc. 39, pag. 464. 86) Friedel und Silva, Jahresb. 1873, pag. 339. 87) Wislicenus, Ann. d. Chem. u. Pharm. 219, pag. 312. 88) Oechsner, Bull. 25, pag. 9; Berl. Ber. 9, pag. 193. 89) Lieben, Ann. d. Chem. u. Pharm. 178, pag. 18. 90) Würtz, Ann. d. Chem. u. Pharm. 128, pag. 228. 91) Jawein, Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, pag. 254. 92) Pawlow, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, pag. 125; Kaschirsky, Journ. d. russ. chem. Ges. 13, pag. 84. 93) Tschaikowsky, Jahresb. 1872, pag. 350. 94) Wislicenus, Ann. d. Chem. u. Pharm. 219, pag. 318. 95) Würtz, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 129. 96) Sorokin, Journ. pr. Ch. (2) 23, pag. 18. 97) Berthelot u. Luca, Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, pag. 363. 98) Chancel, Jahresb. 1882, pag. 454. 99) Henry, Berl. Ber. 2, pag. 179. 100) Pelouze u. Cahours, Jahresb. 1863, pag. 527. 101) Hofmann, Berl. Ber. 15, pag. 771; Frentzel, ibid. 16, pag. 744. 102) Pelouze u. Cahours, Jahresb. 1863, pag. 528. 103) Petersen u. Gössmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 101, pag. 310; ibid. 102, pag. 312. 104) Rossi, Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, pag. 181. 105) Jahn, Monatsh. f. Chem. 3, pag. 170. 106) Uppenkamp, Berl. Ber. 8, pag. 56. 107) Schdanow, Ann. d. Chem. u. Pharm. 185, pag. 123. 108) Franchimont u. Zinke, Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 193. 109) Möslinger, Ann. d. Ch. u. Pharm. 187, pag. 135. 110) Faget, Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, pag. 325. 111) Pelouze u. Cahours, Ann. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 294; ibid. 127, pag. 191. 112) Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, pag. 271. 113) Lieben u. Janecek, Ann. d. Chem. u. Pharm. 187, pag. 135. 114) Frentzel, Berl. Ber. 16, pag. 744. 115) Zander, Ann. d. Chem. u. Pharm. 224, pag. 82. 116) Rossi, Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, pag. 180. 117) Köbig, Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, pag. 102. 118) Silva, Berl. Ber. 6, pag. 147. 119) Lieben u. Zeisel, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 31. 120) Hecht, Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, pag. 146; Erlenmeyer u.

WILLIAMS als das freie Radical Propyl angesehen (1). Es ist ein Hauptbestandtheil des flüchtigen Theils des pennsylvanischen Steinöls (2); ferner ist es in

WANKLYN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 129; Jahresb. 1863, pag. 518. 121) MORGAN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, pag. 307. 122) LIEBEN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 178, pag. 22. 123) WISLICENUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 219, pag. 309. 124) FRIEDEL u. SILVA, Compt. rend. 76, pag. 226; Jahresb. 1873, pag. 339. 125) VÖLKER, Berl. Ber. 8, pag. 1019. 126) BUTLEROW, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 615. 127) WISLICENUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 219, pag. 315. 128) Ders., ibid. 219, pag. 319. 129) BUTLEROW, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 617. 130) JAWEIN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, pag. 254. 131) PRIANISCHNIKOW, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 275. 132) KASCHIRSKY, Journ. d. russ. chem. Ges. 13, pag. 82; Berl. Ber. 14, pag. 2065. 133) BOGOMOLETZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 209, pag. 82. 134) RIZZA, Journ. d. russ. chem. Ges. 14, pag. 99; Berl. Ber. 15, pag. 358 u. 949. 135) PAWLOW, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, pag. 123. 136) DOMAC, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 319. 137) HENRY, Bull. d. soc. chim. 41, pag. 362. 138) ELTEKOW, Journ. d. russ. chem. Ges. 14, pag. 390. 139) DESTREM, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 61. 140) HENRY, Bull. d. soc. chim. 41, pag. 363. 141) LIEBEN u. ZEISEL, Monatsh. f. Ch. 4, pag. 29. 142) M. u. A. SAYTZEW, Ann. d. Chem u. Pharm. 185, pag. 154. 143) DESTREM, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 62. 144) CROW, Ann. d. Chem. u. Pharm. 201, pag. 45. 145) LOPATKIN, Journ. pr. Ch. (2) 30, pag. 393. 146) LIPP, Berl. Ber. 18, pag. 3283. 147) WÜRTZ, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 180. 148) HECHT und MONNER, Berl. Ber. 11, pag. 1154. 149) ELTEKOW, Journ. d. russ. chem. Ges. 14, pag. 377. 150) FOSSEK, Monatsh. f Ch. 5, pag. 119. 151) FITTIG, Ann. d. Chem. u. Pharm. 110, pag. 25; ibid. 114, pag. 54. 152) STÄDELER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, pag. 277. 153) FRIEDEL, Ann. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 329. 154) PAWLOW, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, pag. 126. 155) FRIEDEL u. SILVA, Jahresb. 1873, pag. 340. 156) LINNEMANN, Ann. d. Chem. u. Pharm. Spl. 3, pag. 374. 157) Ders., Jahresb. 1871, pag. 422. 158) BOUCHARDAT, Zeitschr. f. Ch. 1871, pag. 699. 159) FRIEDEL u. SILVA, Berl. Ber. 6, pag. 35. 160) THÖRNER u. ZINKE, Berl. Ber. 13, pag. 645. 161) LUGININ, Ann. d. chim. u. phys. (5) 25, pag. 143. 162) HENRY, Berl. Ber. 7, pag. 415. 163) WÜRTZ, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 184. 164) LIPP, Berl. Ber. 18, pag. 3284. 165) HENRY, Ann. chim. phys. (5) 29, pag. 553; ELTEKOW, Berl. Ber. 16, pag. 398; Journ. d. russ. chem. Ges. 14, pag. 376. 166) WÜRTZ, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 175. 167) JEKYLL, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 36. 168) ELTEKOW, Berl. Ber. 16, pag. 397. 169) SILVA, Bull. soc. chim. 19, pag. 147. 170) LIEBEN u. ZEISEL, Monatsh. f. Ch. 4, pag. 41. 171) ORLOW, Berl. Ber. 17, pag. 281. 172) REFORMATZKY, Journ. pr. Ch. 31, pag. 318. 173) MORGAN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, pag. 305; SCHORLEMMER, ibid. 199, pag. 141. 174) WÜRTZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 132, pag. 306. 175) WILLIAMS, Ann. d. Ch. u. Pharm. 108, pag. 384. 176) THORPE u. YOUNG, Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, pag. 8. 177) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 141; HECHT u. STRAUSS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 172, pag. 62. 178) MORGAN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, pag. 305; CAHOURS u. PELOUZE, Jahresber. 1863, pag. 525. 179) HECHT, Berl. Ber. 11, pag. 1152; DOMAC, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 213. 180) DOMAC, Ann. d. Chem. u. Pharm. 213, pag. 214. 181) FRIEDEL und SILVA, Jahresber. 1873, pag. 339. 182) ELTEKOW, Berl. Ber. 16, pag. 399. 183) PAWLOW, Berl. Ber. 196, pag. 124. 184) JAWEIN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, pag. 255. 185) TSCHAIKOWSKY, Jahresber. 1872, pag. 350. 186) WISLICENUS, Ann. d. Chem. u. Pharm. 219, pag. 313. 187) LE BEL, Bull. d. soc. chim. 18, pag. 167. 188) WÜRTZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 128, pag. 228. 189) PRUNIER, Jahresber. 1873, pag. 320. 190) WARREN u. STORER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 228. 191) RENARD, Ann. chim. phys. (6) 1, pag. 227. 192) WÜRTZ, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 171. 193) M. u. A. SAYTZEFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 185, pag. 156. 194) HENRY, Bull. soc. chim. 41, pag. 363. 195) DESTREM, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 64. 196) CAVENTOU, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 126; REBOUL u. TRUCHOT, ibid. 144, pag. 247; HECHT u. STRAUSS, ibid. 172, pag. 70. 197) DESTREM, Ann. chim. u. phys. (5) 27, pag. 65. 198) HECHT, Berl. Ber. 11, pag. 1054. 199) HENRY, Jahresber. 1878, pag. 380. 200) MERZ u. WEITH, Berl. Ber. 11, pag. 2240. 201) WAHL, Berl. Ber. 10, pag. 402; ibid. 1234. 202) BOUCHARDAT, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 699. 203) WÜRTZ, Ann. chim. phys. (4) 3,

der Naphta der Cannelkohle enthalten (3). Fraglich ist seine Existenz im Harzöl (4). Es entsteht bei der Destillation der Korksäure mit Aetzbaryt in geringer Menge neben anderen Produkten (5). Synthetisch kann es gewonnen werden: 1. durch Erhitzen von β-Hexyljodid (aus Mannit) mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zink und Alkohol (6). Nebenbei entsteht etwas Hexylen und Dihexyl oder Dodekan, $C_{12}H_{26}$. 2. Durch Erhitzen einer ätherischen Lösung des Propyljodids mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150° (7). 3. Durch Reduction des Benzols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 280° (8), was WREDEN bestreitet (9); der Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedepunkt 68·4—68·8° bei 744 Millim. (10). Spec. Gew. 0·6630 bei 17°. Siedepunkt (i. D.) 69; spec. Gew. 0·6583 bei 20·9°; Ausdehnungscoefficient: $v = 1 + 0{\cdot}0012948t + 0{\cdot}000001747t^2 + 0{\cdot}000000012363t^3$ (11). Siedep. 68·65°; Spec. Gew. 0·6681 bei 10·8/4°; 0·61425 bei 68·6/4° (12), kritische Temperatur 250·3° (13). Kapillaritätsconstante beim Siedep. $a^2 = 4{\cdot}514°$ (14). Mit Chromylchlorid und Eisessig behandelt, liefert das Hexan eine nicht untersuchte Säure und eine bei 144—150° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_6H_{11}ClO$, welche ammoniakalische Silberlösung leicht reducirt, sich jedoch mit Natriumbisulfit nicht verbindet und durch Kalilauge nicht zerstört wird (15). Mit Brom verbindet sich das Hexan sofort zu Hexylendibromid, $C_6H_{12}Br_2$ (16). Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom bei 120—125° erhält man hauptsächlich $C_6H_4Br_8$ neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° C_6Br_8. Diese Verbindungen sind krystallinisch (17). Fügt man Brom allmählich zu dem siedenden Kohlenwasserstoff, so bildet sich allein das secundäre Bromid (18).

Isohexan, Dimethylpropylmethan, Aethylisobutyl, $(CH_3)_2{>}CH-CH_2-CH_2-CH_3$. Dieses ist im amerikanischen Steinöl in kleiner Menge enthalten (19). Es lässt sich darstellen durch Einwirkung von Natrium auf äquivalente Mengen von Isobutyljodid und Aethyljodid (20). Leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 62°. Spec. Gew. 0.7011 bei 0°.

Methyldiäthylmethan, $(CH_3CH_2)_2{>}CH\cdot CH_3$, bildet sich, wenn Methyl-β-Butylcarbinoljodid mit dem doppelten Volumen Alkohol, dem gleichen an Eis-

pag. 168. 204) LIEBEN u. ZEISEL, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 28. 205) DESTREM, Ann chim. phys. (5) 27, pag. 58. 206) KESSEL, Berl. Ber. 11, pag. 2114. 207) LOPATKIN, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 390. 208) NATTERER, Monatsh. f. Chem. 5, pag. 579. 209) HÜBNER u. MÜLLER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, pag. 186. 210) CLAUS, Berl. Ber. 10, pag. 556. 211) BERTHELOT u. LUCA, Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, pag. 361. 212) LINNEMANN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, pag. 380; SOROKIN, Journ. pr. Ch. (2) 23, pag. 5. 213) OPPENHEIM, Berl. Ber. 4, pag. 672. 214) BUFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. Spl. 4, pag. 146. 215) SCHIFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 220, pag. 90. 216) ZANDER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 214, pag. 148. 217) PAWLOWSKY, Berl. Ber. 16, pag. 2634. 218) BERTHELOT u. OGIER, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 198. 219) SCHIFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 223, pag. 66. 220) SOROKIN, Journ. prakt. Ch. (2) 23, pag. 5. 221) JEKYLL, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 36. 222) CAVENTOU, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 126. 223) REBOUL u. TRUCHOT, Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, pag. 246. 224) HECHT, Berl. Ber. 11, pag. 1050. 225) SAYTZEW, Ann. d. Chem. u. Pharm. 185, pag. 157. 226) SAYTZEW u. NIKOLSKY, Berl. Ber. 11, pag. 2152. 227) SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, pag. 250. 228) COUËRBE, Journ. pr. Ch. 18, pag. 177. 229) BAEYER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, pag. 298. 230) HENRY, Jahresb. 1878, pag. 379. 231) Ders., Ann. scientif. Brux. 1878. 232) Ders., Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 57. 233) Ders., Berl. Ber. 14, pag. 399. 234) COUËRBE, Journ. pr. Chem. 18, pag. 165. 235) DUMAS, Ann. d. Ch. u. Pharm. 6, pag. 257. 236) HENRY, Jahresb. 1878, pag. 380. 237) Ders., Berl. Ber. 6, pag. 956; Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 60.

essig und etwas Wasser gemischt auf granulirtes Zink unter guter Abkühlung gegossen wird. Das durch Wasserzusatz ausgeschiedene Oel wird fractionirt und der bei 60—70° siedende Antheil mit Jodwasserstoffgas gesättigt, um das nebenbei entstehende Hexylen zu binden. LE BEL giebt an, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und optisch aktivem Amyljodid Methyldiäthylmethan erhalten zu haben (22). JUST wiederholte diese Reaction, doch ohne Erfolg; er erhielt stets das bei 160° siedende Diamyl (23). Der Kohlenwasserstoff riecht angenehm petroleumartig. Siedep. 64°. Spec. Gew. 0·6765 bei 20·5°.

Tetramethyläthan, Diisopropyl, $(CH_3)_2=CH-CH=(CH_3)_2$, wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid gewonnen (24). Die Reaction soll nur dann von Statten gehen, wenn der Aether nicht wasserfrei ist (25). Es ist auch durch Reduction des Pinakons, $(CH_3)_2=C(OH)-C(OH)=(CH_3)_2$, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure dargestellt worden (26).

In manchen Fällen, in welchen man normales Hexan erwarten sollte, scheint sich Tetramethyläthan zu bilden, wenigstens scheint der Siedepunkt dafür zu sprechen. So entsteht es beim Glühen des önanthsauren Baryts. Siedep. 58°; spec. Gew. 0·668 bei 0° (27). Die Reduction des Diallyls giebt ein bei 60—65° siedendes Produkt (28); Mannit mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure behandelt ein solches, welches bei 58—62° siedet.

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 58°. Spec. Gew. 0·6769 bei 10°; 0·6701 bei 17·5°; 0·6269 bei 29°. ZANDER's Untersuchungen ergaben: Siedep. 58°; spec. Gew. 0·6680 bei 17·5°. Das Volumen bei t^0 $v = 1 + 0{\cdot}0013147\,t + 0{\cdot}0000015210\,t^2 + 0{\cdot}000000025591\,t^3$ (30). Mit Chromsäure oxydirt entstehen Kohlensäure und Essigsäure. Durch Einwirkung von Chlor erhält man ein Gemisch zweier Monochloride.

Trimethyläthylmethan, $(CH_3)_3{\geq}C-CH_2-CH_3$, ist das Produkt der Einwirkung von Zinkäthyl auf tertiäres Butyljodid, welches zwischen 43—48° siedet (31).

Normalhexylchlorid, α-Chlorhexan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl$, bildet sich beim Einleiten von Chlor in Petroleumhexan neben geringen Mengen von secundärem Chlorid. Siedep. 125—128°. Spec. Gew. 0·892 bei 16° (32). LIEBEN und JANECEK erhielten durch Einwirkung von Salzsäure auf den normalen Hexylalkohol ein Chlorid vom Siedep. 133° (33). Lässt man Chlor auf ein Monochlorid einwirken, so erhält man Di-, Tri- und Hexachlorid (32).

β-Chlorhexan, Methylbutylcarbinolchlorid, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl-CH_3$, erhält man entweder beim Chloriren des normalen Hexans neben dem α-Chlorid (34) oder durch Sättigen des secundären Hexylalkohols (aus Mannit) mit Salzsäure und Erhitzen im Rohr auf 100° (35). Siedep. 125 bis 126°. MORGAN hat Normalhexan chlorirt und die beiden entstandenen Chloride (Siedep. 120—134°) mit weingeistigem Kali in Hexylene übergeführt. Das eine Hexylen verband sich in der Kälte mit Salzsäure zu einem Monochlorid vom Siedep. 116—118°; das andere mit Salzsäure erhitzt gab ein Monochlorid, welches bei 122—124° sott (36). Dieses ist also das β-Chlorid, jenes wohl das γ-Chlorid. Dieselben Resultate wurden erhalten bei dem Hexylen, welches die Destillation des Erdpechs von Pechelbronn liefert (37). Mit dem β-Chlorid ist auch das durch Sättigen des aus Mannit dargestellten β-Hexylens mit Salzsäure bei 100° erhaltene identisch. Siedep. 123·5. Spec. Gew. 0·871 bei 24° (38).

Trimethylisopropylchlorid. β-Pinakolinalkoholchlorid, $(CH_3)_2 - C = CCl - CH_3$, entsteht durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit Salzsäure. Siedep. 112·5—114·5°. Spec. Gew. 0·8991 bei 0°; 0·8749 bei 25° (39).

Methyldiäthylcarbinolchlorid, $(C_2H_5)_2 = C(Cl) - CH_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyldiäthylcarbinol und siedet nicht ohne Zersetzung bei 110° (40).

Dimethylpropylcarbinolchlorid, $(CH_3)_2 = CCl - C_3H_7$, bildet sich aus Dimethylpropylcarbinol und Phosphorpentachlorid und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 100° (40).

Dimethylisopropylcarbinolchlorid, $(CH_3)_2 = CCl - CH = (CH_3)_2$, ist das Additionsprodukt von Tetramethyläthylen, $(CH_3)_2 - C = C - (CH_3)_2$, und rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (41). Es stellt eine nach Terpentin riechende, ölige Flüssigkeit dar, welche in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Siedep. 112° bei 749 Millim. bei 0°. Spec. Gew. 0·8966 bei 0°; 0·8784 bei 19°.

Diisopropylchlorid. Nach SCHORLEMMER entsteht beim Chloriren ein Monochlorid vom Siedepunkt 122° und spec. Gew. 0·8943. Ist aber Jod zugegen, so entsteht ein krystallinisches Dichlorid, welches bei 160° schmilzt (42). SILVA fand indessen, dass ohne Gegenwart von Jod ein primäres und ein tertiäres Monochlorid und ein Dichlorid, welches bei 160° siedet, entstehen (43).

Das primäre Chlorid, $(CH_3)_2 = CH - CH{<}^{CH_3}_{CH_2Cl}$, siedet bei 124° wird also mit dem von SCHORLEMMER erhaltenen indentisch sein. Das tertiäre Chlorid, $(CH_3)_2 = CH - CCl = (CH_3)_2$, siedet bei 118°.

Dichlorhexan, $C_6H_{12}Cl_2$, ein solches findet sich unter den Chlorirungsprodukten des Petroleum-Hexans. Siedep. 180—184°. Spec. Gew. 1·087 bei 20° (44).

Diisopropyldichlorid. Ein flüssiges Bichlorid ist neben dem primären Monochlorid beim Chloriren des Isopropyls in Abwesenheit von Jod erhalten worden. Es sott bei 160° (43). In Gegenwart von Jod entsteht ein krystallinisches Dichlorid. Schmp. 160° (45).

Tetramethyläthylenchlorid, $(CH_3)_2 = CCl - CCl = (CH_3)_2$, entsteht bei der Behandlung von Pinakon mit Phosphoroxychlorid. Krystalle, welche bei 160° schmelzen (46). Mit diesen werden die beim Chloriren von Petroleumhexan in Gegenwart von Jod erhaltenen, die auch denselben Schmelzpunkt haben, identisch sein.

Diallyldihydrochlorid, $CH_3 - CHCl - CH_2 - CH_2 - CHCl - CH_3$, bildet sich neben dem Diallylmonochlorid beim Erwärmen des Diallyls mit sehr concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und in diesem unlöslich. Siedep. 170—180° (47).

Methylpropyläthylenchlorid, $CH_3 - CHCl - CHCl - C_3H_7$, wird dargestellt aus dem Chloräthylpropylcarbinol und Phosphorpentachlorid, und ist eine farblose Flüssigkeit. Siedep. 162—165°; spec. Gew. 1·0527 bei 11°. Mit festem Kalihydrat erhitzt, bleibt es völlig intact. Alkoholisches Kali führt es in das bei 122° siedende Chlorhexylen, $C_6H_{11}Cl$, über (48).

Trichlorhexan, $C_6H_{11}Cl_3$, bildet sich bei weit gehender Chlorirung des normalen Hexans. Siedep. 215—218°. Spec. Gew. 1·193 bei 21° (32). Neben diesem tritt

Hexachlorhexan, $C_6H_8Cl_6$, auf. Siedep. 285—290°; spec. Gew. 1·598 bei 20° (32).

Hexylbromid, normales, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br$, lässt sich darstellen, wenn Hexylalkohol (aus Capronaldehyd) in Glasröhren mit Bromwasserstoffgas gesättigt und unter Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure zuerst auf 50° und dann auf 100° erhitzt wird. Es bilden sich zwei Schichten. Man öffnet die Röhren und leitet abermals Bromwasserstoffgas ein und erhitzt so lange, bis keine Aenderung im Volumverhältnisse der beiden Schichten eintritt. Siedep. 155·5° bei 743·8 Millim. (corr.). Spec. Gew. 1·1935 bei 0°; 1·1561 bei 40° (49).

Methylpropylcarbin-Carbinolbromid, $CH_3—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2Br$. Zu seiner Gewinnung wird das entsprechende Carbinol, welches durch Reduction des Methyläthylacroleïns bereitet wird, bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt und im Rohre zuerst auf 100°, dann auf 150° erhitzt. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere ölige Schicht wird mit verdünnter Kalilauge und schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Siedep. 142—145° (corr.) bei 748·3 Millim. Erhitzt man das Bromid mit der 30fachen Menge Wasser im Rohre längere Zeit auf 150°, so bildet sich viel Hexylen neben einem wahrscheinlich tertiären Hexylalkohol (50).

Secundäres Hexylbromid, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CHBr—CH_3$, entsteht, wenn man zu siedendem, normalem Hexan so langsam Brom fliessen lässt, dass es in Dampfform eintritt. Man unterbricht die Einwirkung desselben, ehe die Hälfte des Hexans angegriffen ist. Das Bromid ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem und etwas stechendem Geruch. Siedep. 143—145° (51).

Dibromhexan, β-Hexylenbromid, $CH_3—CH_2—CH_2—CHBr—CHBr—CH_3$, bildet sich bei der Vereinigung des β-Hexylens mit Brom mit solcher Heftigkeit, dass man gezwungen ist, dieselbe in einer Kältemischung vorzunehmen. Das Dibromid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem Geruch und siedet nicht ohne Zersetzung zwischen 195—197° bei 739·5 Millim. Spec. Gew. 1·6058 bei 0°; 1·5809 bei 19°/0° (52). Mit weingeistigem Kali behandelt, geht es in Monobromhexylen über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Hexylenglycol. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht, wird es zu Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure oxydirt, nebenbei entsteht ein Bromprodukt, dessen Analyse auf $C_6H_{11}Br$ hindeutet (53).

Tetramethyläthylenbromid, $(CH_3)_2=CBr—CBr=(CH_3)_2$, ist das Bromadditionsprodukt des Tetramethyläthylens. Es krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in grossen, gut ausgebildeten Nadeln, die über 140° unter Zersetzung schmelzen. Steigert man diese Temperatur, so sublimirt es theilweise. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich als in Aether (54). KASCHIRSKY giebt als Schmp. 169—170° an (55). Erhitzt man das Dibromid mit der 15—20fachen Menge Wasser und Bleioxyd auf 140—150°, so resultirt neben Bromblei, Pinakolin, $CH_3—CO—C\equiv(CH_3)_3$ (56).

Pseudobutyläthylenbromid, $(CH_3)_3\equiv C—CHBr—CH_2Br$, bildet sich entweder durch Einwirkung von Brom auf Pinakolinalkohol, oder auf das aus diesem gewonnene Pseudobutyläthylen. Krystallinische Verbindung (57).

Hexylidenbromid, $C_6H_{12}Br_2$, wurde als eine bei 210—212° siedende, gelbliche Flüssigkeit, durch Einwirkung von Brom auf rohes Steinölhexan erhalten (58).

Tribromhexan, $C_6H_{11}Br_3$, bildet sich aus Monobromhexylen und Brom

und siedet im Vacuum bei 125—135° (59). Ein Tribromid wurde erhalten bei der Oxydation des β-Hexylenbromids, s. d. (53).

Tetrabromhexan, Diallyltetrabromid, $CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br$, ist das Additionsprodukt von Diallyl und Brom. Es bildet vierseitige Säulen von etwas campherartigem Geruch. Schmp. 62·5—63·5° (60). Destillirt man das Tetrabromid mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Aetzkali oder Aetznatron im Oelbade, so geht eine Flüssigkeit über, welche ein Gemenge von Diallyldibromid, $C_6H_8Br_2$, und Dipropargyl, C_6H_6, ist (61).

Tetrabromhexan, $C_6H_{10}Br_4$. Ein solches wurde erhalten bei der Einwirkung von Br auf Jodhexylen in Krystallen vom Schmp. 142° (62).

Hexoylentetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Hexoylendibromid (aus Mannithexoylen) und ist noch nicht im reinen Zustande analysirt worden (63).

Hexoylentetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, erhielt SCHORLEMMER, indem er ein Gemenge der Dibromide, welche er aus dem bei 80—82° siedenden Antheile der Naphta aus der Bogheadkohle gewonnen hatte, mit einem grossen Ueberschuss von Brom erwärmte. Krystalle, welche aus heissem Alkohol in mehreren Zoll langen, blendend weissen Nadeln anschiessen. Schmp. 112°. Siedep. 318° (corr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (64).

Ein nicht näher definirtes Tetrabromid hat SAYTZEFF gewonnen durch Bromiren des Hexins, welches durch Behandeln des Dimethylallylcarbinolchlorids mit alkoholischer Kalilauge entsteht. Schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von süsslichem Geruch (65).

Hexabromhexan, $C_6H_8Br_6$. Dibromdiallylbromid, $(C_3H_4Br)_2Br_4$, bildet sich aus dem Dibromallyl durch Addition von Brom. Anfangs eine dichte, zähe Flüssigkeit, welche mit der Zeit zu einem Brei von kleinen Krystallen erstarrt. Dieselben krystallisiren aus Alkohol durch Abkühlung in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen. Schmp. 76—77°. Leicht löslich in Aether und Alkohol (66).

Hexabromhexan, $C_6H_8Br_6$, wurde erhalten durch Erhitzen von normalem secundärem Hexyljodid mit überschüssigem Brom auf 120—130° neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_8$. Es krystallisirt entweder in centrisch gestellten Nadeln oder auch in grossen, undurchsichtigen, weissen Prismen, welche sich reichlich in Aether und Benzol lösen (67).

Ein Hexabromid erhielt HENRY aus Diallylen und Brom als ein sehr dickes Oel, dessen nähere Eigenschaften er nicht beschrieben hat (68).

Octobromhexan, $C_6H_6Br_8$; Dipropargyloctobromid, bildet sich aus dem Tetrabrompropargyl durch Vereinigung mit 2 Mol. Brom. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in triklinen Prismen oder Tafeln, die farblos, hart, zerbrechlich und geschmacklos sind, schwach nach Campher riechen und das Licht stark brechen. Schmp. 140—145° (60).

Octobromhexan, $C_6H_6Br_8$, entsteht neben dem Hexabromid und Octobromhexylen bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf normales β-Hexyljodür bei 130°. Krystallisirt aus alkoholhaltigem Benzol in Säulendrusen. Schmp. 135°. Leicht löslich in Aether und Benzol (67).

Octobromhexan, $C_6H_6Br_8$, entsteht ferner bei andauernder Einwirkung von Brom auf Hexan (70).

Chlortetrabromhexan, $C_6H_9ClBr_4$, ist ein Bromadditionsprodukt des Chlordiallyls (71).

Hexenylchloriddibromid, $C_6H_{11}ClBr_2$, beim Eintragen von Brom in

eine Lösung des Hexenylchlorid. Flüssigkeit. Siedep. 218—220°. Löst sich in jedem Verhältniss in Aether und Alkohol (72).

Hexyljodid, normales, $CH_3-(CH_2)_4-CH_2J$; lässt sich durch Sättigen des normalen Hexylalkohols mit Jodwasserstoffgas und darauf folgender Erhitzung im geschlossenen Rohre auf 100° darstellen (73), Siedep. 179·5°. Spec. Gew. 1·4115 bei 78·5°. Nach neueren Bestimmungen: Siedep. 181·4° (corr.) bei 746·8 Millim. Spec. Gew. 4·4607 bei 0°, 1·4363 bei 20°, 1·4178 bei 40° (74).

Der Hexylalkohol aus dem Petroleumhexan lieferte ein Jodid, für welches der Siedep. 172—175° und das spec. Gew. 1·431 bei 19° angegeben wurde (75).

Hexyljodid, secundäres, Methylbutylcarbinoljodid, $CH_3-(CH_2)_3-CHJ-CH_3$, wurde zuerst dargestellt durch Destilliren von Mannit und Dulcit mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 126° im Kohlensäurestrom (76). Es wurde ferner gewonnen durch Erhitzen des Hexylens (aus Diallyl) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (77) und des Diallyloxyds mit derselben Säure; in beiden Fällen auf 100° (78).

Darstellung: 1. In eine tubulirte Retorte werden 75 Grm. Jod und 130 Cbcm. Wasser gegeben und unter gelindem Erwärmen so lange gewöhnlicher Phosphor zugesetzt, bis sämmtliches Jod in farblosen Jodwasserstoff übergeführt ist. Hierauf fügt man 25 Grm. Mannit hinzu und destillirt, während ein rascher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streicht, so lange als noch Hexyljodür übergeht. Nach dem Erkalten werden noch weitere 25 Grm. Mannit in die Retorte gebracht, ebenso die übergangene Jodwasserstoffsäure, und die Destillation in derselben Weise zu Ende geführt. Tritt während derselben Jodausscheidung ein, so muss sofort etwas Phosphor zugesetzt werden (79).

2. 200 Grm. Mannit werden innig mit 100 Grm. rothen Phosphors gemischt. $\frac{1}{4}$ dieser Mischung mit 500 Grm. 57 % Jodwasserstoffsäure in einer Retorte erwärmt. Sobald die Reaction eintritt, destillirt das Hexyljodid mit etwas Jodwasserstoffsäure über und man erwärmt fernerhin nur, wenn man den Rest der Mischung einträgt. Es ist gut, die Operation wie oben in einem Kohlensäurestrom vorzunehmen. Das rohe Hexyljodid wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt (80).

Das reine Jodid siedet bei 167° (i. D.) bei 721·3 Millim. Spec. Gew. 1·4526 bei 0° (80). Wird es mit 45 Thln. Wasser anhaltend gekocht, so spaltet es sich in Jodwasserstoffsäure, secundären Hexylalkohol und geringe Mengen Hexylen (81). Beim Erhitzen mit Jod auf 256° im geschlossenen Rohre bildet sich neben wenig Jodmethyl Hexan und ein kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoff (82). Mit Chlorjod auf 240° erhitzt, entstehen C_6Cl_6, CCl_4, C_2Cl_6 und C_4Cl_6 (83). Seine Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert Essigsäure und Buttersäure (84). Mit Zinkmethyl und Aether auf 120° erhitzt, spaltet es sich in Hexylen und Jodwasserstoffsäure (85).

Methylpseudobutylcarbinoljodid, $(CH_3)_3\equiv C-CHJ-CH_3$, kann man aus dem Pinakolinalkohol entweder mit Jodphosphor, oder durch Sättigen mit Jodwasserstoff und Erhitzen auf 100° erhalten. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 140—144°. Spec. Gew. 1·4739 bei 0°; 1·442 bei 25°. Beim Destilliren mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Jodwasserstoff und eines Hexylens, welches bei 70° siedet (86).

Methyl-β-Butylcarbinoljodid, $CH_3-CHJ-C{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$; zu seiner Darstellung sättigt man Methyl-β-Butylcarbinol, $CH_3CHOH-C{=}(CH_3)(C_2H_5)$, mit Jodwasserstoffgas und erwärmt zuletzt unter beständigem Einleiten auf dem Wasserbade. Lässt sich nicht destilliren. Bei der Reduction mit Zink und Eisessig erhält man ein Gemisch von Methyldiäthylmethan, Methyläthylpropylen und Methyldiäthylcarbinol, welche durch Fractioniren getrennt werden (87).

Aethylpropylcarbinoljodid, $C_2H_5 - CHJ - C_3H_7$, bildet sich beim Sättigen des Aethylpropylcarbinols mit Jodwasserstoff und siedet bei 164—166° (88).

Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, wurde durch Erhitzen von Dichloräther oder Diäthyläthyläther mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1·95) im geschlossenen Rohre auf 120—140° gewonnen. Es siedet unter 70 Millim. Druck bei 100° (89).

Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, erhielt WÜRTZ aus dem Fuselölhexylen mit Jodwasserstoff. Siedep. 150° (90).

Dimethylpropylcarbinoljodid, $(CH_3)_2 = CJ - (C_3H_7)$, ist dargestellt worden durch Behandeln des Dimethylpropylcarbinols oder des aus ihm resultirenden Dimethyläthyläthylens mit Jodwasserstoff. Siedet unter starker Zersetzung bei 142° (91).

Dimethylisopropylcarbinoljodid bildet sich leicht durch Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure auf Tetramethyläthylen. Es ist eine etwas röthliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer krystallinischen, aus langen, feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Siedep. 140° bei 759 Millim. bei 0°. Spec. Gew. 1·3939 bei 0°; 1·3725 bei 19° (92).

Methyldiäthylcarbinoljodid, $CH_3 - CJ = (C_2H_5)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methyldiäthylcarbinol (93) und durch Anlagerung von Jodwasserstoff zu α-Methyläthylpropylen, $CH_3 - CH = C = (CH_3)(C_2H_5)$ (94). Eine Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung zwischen 140—150° siedet.

Dijodhexan, $C_6H_{12}J_2$; Diallyldihydrojodid, $CH_3 - CHJ - CH_2 - CH_2 - CHJ - CH_3$, ist erhalten worden durch Erhitzen von Diallyl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° (95). Wird am besten durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in stark abgekühltes Diallyl erhalten (96). Gelbliche Flüssigkeit, welche sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Spec. Gew. 2·024 bei 0°. Wird das Dijodid mit Zinnnatrium behandelt, so bildet sich ein Gemisch von Hexylen, Allylmonojodhydrat und einem Dodekylen, $C_{12}H_{22}$. Mit Silberacetat behandelt, liefert es Diallylacetat, Diallylacetohydrat und Diallyldiacetat. Feuchtes Silberoxyd verwandelt es in Diallyl, Diallylhydrat, Diallyläther und Hexylenoxyd.

Tetrajodhexan, $C_6H_{10}J_4$, bildet sich beim Auflösen der 6—7 fachen Menge Jod in schwach erwärmtem Diallyl. Das Gemisch ist erst flüssig, wird aber schnell fest. Man erhält durch Umkrystallisiren desselben aus siedendem Aether farblose, sich am Licht rasch färbende Krystalle, welche über 100° schmelzen (97).

Dinitrohexan, $C_6H_{12}(NO_2)_2 = C_5H_{11} - CH = (NO_2)_2$, erhielt CHANCEL durch Behandeln des Methylönanthols mit Salpetersäure neben Capronsäure und Essigsäure. Eine Flüssigkeit, welche durch reducirende Agentien in die normale Capronsäure übergeht (98).

Kaliumsalz, $C_6H_{11}C \equiv (NO_2)_2K$, und das

Silbersalz, $C_6H_{11} - C \equiv (NO_2)_2Ag$, sind in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisiren aus heissem Wasser in schönen, gelbgefärbten Blättern.

Tetranitrohexan, Diallyltetranitrit, $C_6H_{10}N_4O_8 = CH_2NO_2 - CHNO_2 - CH_2 - CH_2 - CHNO_2 - CHNO_2$ (99). In eine Lösung des Hexans in absolutem Aether, die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, trägt man nach und nach Untersalpetersäureanhydrid ein. Es tritt sofort Entfärbung ein, die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich und lässt weisse Krystalle des Tetranitrits ausscheiden.

Hexylamin, $C_6H_{13}NH_2$. Normales, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2NH_2$, wurde zuerst durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Petroleum-Hexylchlorid gewonnen (100). Ferner rein aus dem Oenanthsäureamid mit Bromalkalilauge (101). Siedep. 128—130°. Spec. Gew. 0·768 bei 17° (100).

Chlorhydrat, $C_6H_{13}NH_2HCl$. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in farblosen Blättchen.

Chloroplatinat, $(C_6H_{13}NH_2HCl)_2PtCl_4$. Schuppen.

Dihexylamin, $(C_6H_{13})_2NH$, entsteht neben dem primären und tertiären Amin bei der Behandlung von Petroleum-Hexylchlorid mit alkoholischem Ammoniak. Siedep. 190—195° (102).

Trihexylamin, $(C_6H_{13})_3N$, s. Dihexylamin. PETERSEN und GÖSSMANN gewannen es bei der Destillation vou Oenantholammoniumdisulfit mit Kalk. Siedep. 260° (103).

Chlorhydrat, $[(C_6H_{13})_3NHCl]_2PtCl_4$, gelbe oder orangerothe Blättchen.

Isohexylamin, $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$, ist aus dem Isohexylchlorid und alkoholischem Ammoniak dargestellt worden (104).

Chloroplatinat, $(C_6H_{13}NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden, goldgelben Schuppen. In Wasser wenig löslich.

β-Hexylamin, $CH_3-CHNH_2-C_4H_9$.

Darstellung: 160 Grm. β-Hexyljodid (aus Mannit) wurden mit 360 Grm. alkoholischem Ammoniak 5 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Der Alkohol und das nebenbei entstandene Hexylen werden abdestillirt. Die aus den jodwasserstoffsauren Salzen abgeschiedenen Amine sieden von 116—210°. Die von 116—140° siedenden Amine werden nach HOFMANN's Methode mit Quecksilberchlorid in das Senföl verwandelt, welches bei 197—198° siedet. 20 Grm. Senföl werden dann mit 60 Grm. englischer Schwefelsäure im Kölbchen mit Siederohr auf freiem Feuer erhitzt. Nachdem es gelöst ist, wird die Flüssigkeit verdünnt und vom Schwefel abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird mit Alkali das Amin frei gemacht und dasselbe in Aether aufgenommen und in sein Chlorhydrat verwandelt u. s. w. (105). Das Amin ist eine farblose Flüssigkeit. Siedep. 116°, spec. Gew. 0·7638.

Nach einer neueren Untersuchung entsteht bei der eben geschilderten Darstellung neben Hexylen und seinen Polymeren nur das Monamin, auch dann, wenn man auf dasselbe Hexyljodid wiederholt einwirken lässt. Es bilden sich dabei stets Hexylen und das Jodhydrat des Monamins (105).

Chlorhydrat, $C_6H_{13}NH_2\cdot HCl$. Schöne Blättchen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Chloroplatinat, $(C_6H_{13}NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Schöne, goldgelbe Blättchen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Methyldiäthylcarbinolamin, $(C_2H_5)_2=C{<}^{-CH_3}_{-NH_2}$, bildet sich beim Behandeln des Isocyanids, $(C_2H_5)_2=C{<}^{-CH_3}_{-NC}$, mit Salzsäure. Dasselbe entsteht bei der Darstellung des Nitrils der Diäthylmethylessigsäure aus dem Diäthylmethylcarbinoljodid. Siedep. 108—110° (107).

Hexylalkohole, $C_6H_{13}OH$.

Primärer Hexylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$, kommt in der Natur vielfach vor. Im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* als Hexylbutryat und Hexylacetat neben Octylacetat (108). Das Oel der Früchte von *Heracleum spondylium* enthält wenig Hexylacetat (109). FAGET fand ihn im Weintreberfuselöl (110). PELOUZE und CAHOURS glaubten aus dem Chlorid des Petroleumhexans den normalen Alkohol dargestellt zu haben (111). SCHORLEMMER wies indess nach, dass beim Chloriren hauptsächlich secundäres Hexylchlorid und nur wenig normales entsteht, also der resultirende Alkohol zum grössten Theil der secundäre ist (112). Ferner ist der normale Alkohol gewonnen worden aus dem Capronaldehyd durch Reduction mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (113) und beim Destilliren von Hexylaminnitrit mit Wasser, welches durch Umsetzung des Hexylaminchlorhydrats mit Silbernitrit sich bildet (114).

Der Alkohol siedet bei 157·2° (corr.) und 740·8 Millim. Spec. Gew. 0·8333 bei 0°; 0·8204 bei 20°; 0·8107 bei 40° (113). Nach genaueren Bestimmungen: Siedep. 156·4—156·8° (i. D.); spec. Gew. 0·8327 bei 0°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) $= 1 + 0{\cdot}0_3 8271\,t + 0{\cdot}0_5 12682\,t^2 + 0{\cdot}0_8 70955\,t^3$ (115).

Hexyläthyläther, $C_6H_{13}OC_2H_5$. Siedep. 134—137° (113).

Hexylacetat, $C_6H_{13}(OC_2H_3O)$. Siedep. 169·5° (i. D.), spec. Gew. 0·889 bei 17·5° (35).

Isohexylalkohol, Caproylalkohol, $(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$, wurde durch Reduction des Isobutylessigsäurealdehyds in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam dargestellt. Es siedet gegen 150° und riecht dem Amylalkohol ähnlich, doch weniger unangenehm (116). Mit ihm identisch ist aller Wahrscheinlichkeit nach der aus dem Weintreberfuselöl stammende (110) und der aus dem Petroleumhexan dargestellte, als normal beschriebene Alkohol.

Pentylcarbinol, wahrscheinlich $(CH_3)_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2OH$. Dieses kommt als Ester der Angelicasäure und Tiglinsäure im Römisch-Kamillenöl vor und liefert bei der Oxydation eine Hexoylsäure, deren Eigenschaften von denen der bekannten Isomeren abweichen. Siedep. 152—153°. Spec. Gew. 0·8195 (117). Den Essigsäureester erhielt SILVA aus Chlordiisopropyl mit Silberacetat. Siedepunkt 155—160° (118).

Methylpropylcarbin-Carbinol, Methylpropyläthol, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2OH$, entsteht bei der Reduction des Methyläthylakroleïns mit Eisenfeile und Essigsäure neben Methyläthylalkohol (118).

Um die beiden Alkohole zu trennen, wurden diese mit der 30fachen Menge Wasser, worin sie sich nur wenig lösen, versetzt, Brom tropfenweise bis zur Gelbfärbung zugesetzt und 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wodurch theilweise der ungesättigte Alkohol in Glycerin, theilweise zu seinem Aldehyd zurückgeführt wird, theilweise in andere, nicht untersuchte Körper übergeht. Nun wird $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit abdestillirt. Es geht ein Oel mit über, welches fractionirt wird; die Fraction, 135—155°, wird durch Natriumbisulfit vom Aldehyd getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Pottasche und Kalk getrocknet und fractionirt.

Der Alkohol siedet bei 146·8° und 737 Millim. Spec. Gew. 0·8375 bei 0°; 0·8257 bei 17·6°. Mit Chromsäuregemisch behandelt, liefert er Capronsäure, sein Capronat und etwas Methylpropylketon. Es ist optisch activ.

Methylbutylcarbinol, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3$, entsteht aus dem β-Hexyljodid, welches aus dem Mannit oder Dulcit gewonnen wird, indem man dasselbe durch alkoholisches Kali in Hexylen überführt. Dieses wird mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure (3 Thle. Säure, 1 Thl. Wasser) unter Abkühlung zusammengeschüttelt, bis es sich gelöst hat. Ein Zusatz von Wasser scheidet dann den Alkohol ab (120). Er ist ferner dargestellt worden aus dem β-Hexylchlorid, durch Kochen mit Essigsäure und Bleiacetat (121), dann durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräther, $CH_2Cl - CHClOC_2H_5$ (122). Siedep. 136°, spec. Gew. 0·8327 bei 0°. Die Oxydation des Alkohols ergiebt Essigsäure und normale Buttersäure.

Methyl-β-Butylcarbinol, $CH_3{-}CHOH{-}CH(CH)_3{-}CH_2{-}CH_3$, bildet sich bei der Reduction des Methyl-β-Butylketons neben seinem Pinakon (123).

Diese wird so ausgeführt, dass 150 Grm. des Ketons, mit dem doppelten Volumen Aether gemischt, mit 250 Grm. Wasser unterschichtet, allmählich mit 75 Grm. Natrium in Portionen von 2 Grm. unter guter Kühlung und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben versetzt werden. Der Aether wird abgehoben, abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Der Alkohol ist ein farbloses, dickliches Oels, von schwachem, eigenthümlich schimmelig-pfefferminzartigem Geruch. Siedep. 134°. Spec. Gew. 0·8307 bei 18°.

Methylpseudobutylcarbinol, Pinakolinalkohol, $(CH_3)_3{\equiv}C - CHOH - CH_3$, bildet sich aus dem Pinakolin bei der Reduction mittelst Natrium (124).

Man giebt das Pinakolin in ein Gefäss mit Wasser, so dass jenes eine etwa 1 Centim. hohe Schicht bildet, und trägt kleine Stückchen Natrium ein. Es entsteht eine feste, weisse Masse, welche durch Umrühren mit dem Wasser wieder flüssig wird. Nach 2—3 Tagen, wenn

die Wasserstoffentwicklung lebhafter wird, ist die Reaction vollendet. Man hebt ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat und destillirt.

Der Alkohol geht bei 120—121° über. Er bildet eine klare, stark campherartigriechende, brennend schmeckende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu langen, seideglänzenden Nadeln erstarrt, die bei 4° schmelzen. Spec. Gew. 0·8347 bei 0°. Durch gemässigte Oxydation geht er wieder in Pinakolin, bei stärkerer in Trimethylessigsäure über.

Aethylpropylcarbinol, $CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH_3$, entsteht durch Reduction des Aethylpropylketons mit Natriumamalgam und Wasser (125). Es siedet bei 134° und riecht angenehm gewürzhaft. Spec. Gew. 0·8343 bei 0°. Bei der Oxydation entstehen Aethylpropylketon und Propionsäure. Es wäre zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräther Aethylpropylcarbinol entstünde, statt dessen entsteht aber Methylbutylcarbinol (s. d.) (122).

Methyldiäthylcarbinol, $(C_2H_5)_2 = C{—CH_3 \atop —OH}$, bildet sich bei der Reaction zwischen Acetylchlorid und Zinkäthyl (126). Es tritt auf neben dem verwandten Hexylen und Hexan bei der Behandlung des Methyläthylcarbinoljodids, welches in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst ist, mit Zink (127). Besser lässt sich das Jodid in das Carbinol überführen, wenn es mit sehr verdünnter Kalilauge übergossen sich selbst überlassen wird. Nach mehrtägigem häufigem Umschütteln wird das an der Oberfläche angesammelte Oel abgehoben, welches zum grössten Theil bei 122—122·5°, dem Siedepunkte des Alkohols, übergeht (128). Dieser giebt bei der Oxydation Essigsäure.

Dimethylpropylcarbinol, $(CH_3)_2 = C{—C_3H_7 \atop —OH}$, bildet sich aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (129). Eine dickliche, schwach nach Campher riechende Flüssigkeit. Siedep. 122·5—123·5 bei 762 Millim. (130). Die Oxydation liefert Essigsäure und Propionsäure.

Dimethylisopropylcarbinol, $(CH_3)_2 = C{—CH=(CH_3)_2 \atop —OH}$, wurde gewonnen 1. aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (131); 2. aus α-Brompropionylbromid, $CH_3—CHBrCOBr$, und Zinkmethyl (132); 3. aus Dichloracetylchlorid und Zinkmethyl (133): $2CCl_2H — COCl + 5Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2(CH_3)_2 = CH — C — OH = (CH_3)_2 + 3ZnCl_2 + 2ZnO + 2CH_4$.

Nach Pawlow's sorgfältiger Untersuchung siedet der Alkohol bei 117° unter 744 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·8387 bei 0°; 0·8232 bei 19° (135). Sein Erstarrungs- und Schmelzpunkt liegt bei —14°. Beim Erstarren krystallisirt er in sternförmig gruppirten Nadeln. Ueber die Bildung tertiärer Alkohole durch Wechselwirkung von Säurechloriden und zinkorganische Verbindungen s. Bd. I, pag. 428.

Chlorhexylalkohole, $C_6H_{12}ClOH$. Methylchlorbutylcarbinol, $C_3H_7—CHCl—CHOH—CH_3$, ist das Vereinigungsprodukt von unterchloriger Säure und β-Hexylen (136). Es ist ein farbloses Liquidum, schwerer als Wasser und besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, jedoch leicht löslich in Essigsäure. Ohne vollständige Zersetzung nicht destillirbar. Bei der Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht Methylbutylcarbinol und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Buttersäure.

Chloräthylpropylcarbinol, $CH_3—CHCl—CH·OH—CH_2—CH_2—CH_3$, entsteht beim Erwärmen von Hexylenoxyd mit Salzsäure und stellt ein in Wasser unlösliches, zähes Oel dar. Siedep. 170—171°. Spec. Gew. 1·0143 bei 11° (137).

Chlorhexylalkohol, Hexylenglycolchlorhydrin, $(CH_3)_2 - CCl - C\overset{=(CH_3)_2}{\underset{-OH}{}}$. Man fügt zu einer ätherischen Lösung von Tetramethyläthylen, $(CH_3)_2 = C = C = (CH_3)_2$, die auf ein Molekül berechnete Menge unterchlorige Säure in wässeriger Lösung hinzu. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben lange, campherartig riechende Nadeln des Chloralkohols, welche bei 55° schmelzen. Mit wässeriger Kalilauge behandelt, geht er in Pinakon über, hingegen mit festem Kali geschmolzen und wenig Wasser in Tetramethyläthylenoxyd (138).

Dichlorhexylalkohol, $C_6H_{11}Cl_2 \cdot OH$, wurde durch Einleiten von Chlor in stark abgekühlten Hexenylalkohol erhalten als ein stark durchdringend riechendes Oel. Siedep. 205—210°. Spec. Gew. 1·4 bei 12°. Er löst sich nur wenig in Wasser, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit alkoholischem Kali im Rohr bei 100° erhitzt, spaltet er Salzsäure ab unter Bildung des Monochlorhexenylalkohols (139).

Bromhexylalkohol, $C_6H_{13}BrO : CH_3 - CHBr - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH_3$. Bildet sich analog dem Chloralkohol aus Hexylenoxyd und Bromwasserstoffsäure. Er siedet bei 188—189°. Spec. Gew. 1·2959 (140).

Dibromhexylalkohol, $C_6H_{11}Br_2OH$. 1. $C_2H_5 - CHBr - CBr(CH_3) - CH_2OH$, ist eine selbst im Vacuum nicht destillirbare Flüssigkeit, welche durch Addition von Brom zu Methyläthylallylalkohol entsteht und beim Kochen mit Wasser in Methyläthylacrolein und Hexenylglycerin zerfällt (141).

2. $\overset{(CH_3)_2=}{\underset{OH-}{}}C - CH_2 - CHBr - CHBr$ ist das Dibromür des Allyldimethylcarbinols und wird aus dessen ätherischer Lösung durch Hinzufügen der berechneten Menge Brom erhalten. Es stellt eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit vor, die in Wasser sich nicht löst, ziemlich leicht aber in Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol (142).

3. Dibromhexylalkohol, $C_6H_{11}Br_2OH$. Zu seiner Darstellung lässt man Brom tropfenweise in stark abgekühlten Hexylenalkohol fliessen. Es resultirt eine ölige Flüssigkeit, von einem durchdringenden und abstossenden Geruch. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich hingegen leicht in Alkohol und Aether. Siedep. 252 bis 255°. Spec. Gew. 1·99 bei 15° C. Mit starker Kalilauge gekocht, geht sie in den Monobromhexylenalkohol über (143).

4. $CH_3 - CHOH - CH_2 - CH_2 - CHBr - CH_2Br$ (?) ist ein Bromadditionsprodukt des Methylcrotylalkohols oder Butallylmethylcarbinols; dieser wird mit Chloroform verdünnt und nach und nach mit Brom versetzt. Stechend riechendes Oel, welches nicht destillirt werden kann (144).

Chlordibromhexylalkohol, $C_6H_{10}ClBr_2OH$, entsteht bei der Vereinigung von 1 Molekül Brom mit dem Chlorhexenylalkohol, welcher durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin entsteht. Eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit (145).

δ-Hexylenglycol, $CH_3 - CHOH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$, Acetobutylalkohol, $CH_3CO - C_4H_8OH$, geht glatt in diesen über bei Behandlung mit Natriumamalgam. 10 Gr. Ketonalkohol, 30 Grm. Wasser und 200 Grm. 3§ Natriumamalgam in 4 Portionen. Damit die Reaction rascher verläuft, erhitzt man auf 60—70° und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit Salzsäure (146).

Der Glycol bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. Er schmeckt etwas bitter und riecht schwach. Bei — 18° wird er sehr zähe. Siedep. 234—235°. Spec. Gew. 0·9809

bei 0°. Mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt, giebt er Monochlorhydrin und wenig Hexylendichlorid. Mit Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O) gelöst und im Wasserbade erhitzt, geht er in δ-Hexylenoxyd über.

Hexylenglycol, $C_6H_{12}(OH)_2$. Aus normalem Hexylenbromid, s. Bd. I, pag. 437.

Diallylhydrat, Hexylenpseudoglycol, s. Bd. I, pag. 438.

Methylpropyläthylenglycol, $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH\langle{}^{CH_3}_{OH}$, wurde zuerst von WÜRTZ aus Hexylenbromid mit Silberacetat und Verseifen des hierbei entstandenen Hexylenacetats dargestellt (147); ferner ist er gewonnen worden durch Kochen des Hexylenbromids mit verdünnter Potaschelösung oder verdünnter Schwefelsäure (148). Er entsteht auch beim Erhitzen von Methylpropyläthylenoxyd mit Wasser auf 100—110° (149).

Er stellt eine dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit dar. Siedep. 207°. Spec. Gew. 0·9669 bei 0°. Oxydirt giebt er Buttersäure und Essigsäure. Das Acetat siedet bei 215—220°. Spec. Gew. 1·014 bei 0°.

Methylisopropyläthylenglycol, $CH_3-CHOH-CHOH-CH=(CH_3)_2$, entsteht, wenn man ein im molekularen Verhältnisse dargestelltes Gemisch von Acetaldehyd und Isobutylaldehyd mit alkoholischem Kali oder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Er ist bei Zimmertemperatur eine wasserklare Flüssigkeit, welche bei einer dem Nullpunkt nahen Temperatur krystallinisch erstarrt. Riecht schwach, angenehm und besitzt einen brennenden, pfeffermünzartigen Geschmack. Siedep. 204—208° (150).

Pinakon, Tetramethyläthylenglycol, $(CH_3)_2=C(OH)-C(OH)=CH_3)_2$, gewann FITTIG durch Einwirkung von Natrium auf Aceton und nannte es Paraceton (151); STÄDELER, welcher es genauer studirte, gab ihm, da es mit Wasser eine in grossen Tafeln krystallisirende Verbindung giebt, den Namen Pinakon (πιναξ, Tafel), welcher noch heute gültig ist (152). Auch aus wässrigem Aceton mit Natriumamalgam entsteht es neben Isopropylalkohol (153), ferner aus dem Tetramethyläthylenbromid durch Ueberführen mittels Silberacetat in Tetramethyläthylenacetat. Dieses wird mit Baryt verseift (154).

Darstellung: Man bereitet eine Pottaschelösung von solcher Stärke, dass sie Aceton nicht merklich löst, aber mit Natrium noch leicht Wasserstoff entwickelt, übergiesst sie mit 3 Thln. Aceton und trägt nach und nach 1 Thl. Natrium in erbsengrossen Stücken ein. Man trennt das Pinakon durch Destillation vom Isopropylalkohol (155).

Das Pinakon bildet zuerst eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit, welche bei 176—177° siedet und das spec. Gewicht 0·96 bei 15° besitzt. Sie erstarrt nicht bei 0°, geht aber, vor Feuchtigkeit geschützt, in eine schneeweisse, krystallinische Masse über. Diese feste Modification schmilzt bei 35—38° und siedet bei 171—172°; das Destillat erstarrt wieder bald. Es ist leicht löslich in Weingeist und Aether, schwer in kaltem, leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff, aus welchem es sich in kleinen Nadeln wieder abscheidet (156). In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heissem. Aus diesem krystallisirt das Pinakonhydrat, $C_6H_{13}OH + 6H_2O$, in grossen vierseitigen Tafeln aus. Schmelzp. 46·5°. Sie sublimiren bei gewöhnlicher Temperatur und sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Kocht man Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure, so lagert es sich in Pinakolin um, ebenso bei der Einwirkung von Chlor. Mit einem Chromsäuregemisch behandelt, geht es in Aceton über. Leitet man Jodwasserstoffgas über Pinakon, so bildet sich Isopropyljodid und etwas Hexan (157). Erhitzt man es mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 100°, so resultiren Pinakolin und Jodhexylen, $C_6H_{11}J$. Wird die

Temperatur aber auf 270° erhöht, so entsteht Hexan (158). $POCl_3$ erzeugt ein krystallisirtes Dichlorhexan, hingegen PCl_5 ein Gemenge von Hexylenmonochlorid und Hexylendichlorid (159). Leitet man den Glycol durch schwach glühende Röhren, so spaltet er sich in Aceton und Isopropylalkohol (160). Zusammengesetzte Aether zu erzeugen ist nicht gelungen. Acetylchlorid erzeugt einen chlorhaltigen Körper, Essigsäureanhydrid einen bei 300° siedenden Kohlenwasserstoff? (160). Verbrennungswärme für 1 Mol. des festen Pinakons = 897·697 Cal. (161).

Dichlorhexylenglycol, Diallyldichlorhydrin, $CH_2Cl-CHO-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2Cl$; bildet sich aus Diallyl und unterchloriger Säure, als eine farblose, dicke, zähe Flüssigkeit von frischem Geruche und pikantem Geschmacke. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Es lässt sich nicht destilliren. Spec. Gew. 1·4 bei 7° (162).

Hexylenoxyd, $C_6H_{12}O$. Normales α-Hexylenoxyd, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overbrace{CH-CH_2}^{O}$, bildet sich beim Destilliren des Chlorhydrins des normalen Hexylenglycols mit überschüssigem Kali als eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist. Siedep. 115° (163).

Normales δ-Hexylenoxyd, $CH_3-\overbrace{CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}^{O}$.

Um es darzustellen, löst man 10 Grm. δ-Hexylenglycol in 30 Grm. einer Mischung von 2 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser und erhitzt etwa 1 Stunde im kochenden Wasserbade. Das Reactionsprodukt scheidet mit Wasser verdünnt das Oxyd ab, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. Das Destillat wird mit Pottasche ausgesalzen, das Oxyd abgehoben, getrocknet und fractionirt (164).

Es ist eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit von starkem Geruch, an Aethyläther erinnernd. In Wasser löst es sich ziemlich schwer. Eine kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Siedep. 103—104° bei 720 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·8739 bei 0°.

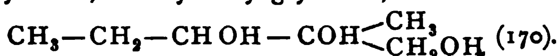
Methylpropyläthylenoxyd, $C_3H_7-\overbrace{CH-CH}^{O}-CH_3$, wird gewonnen durch Einwirkung von festem Kali auf Methylpropyläthylenchlorhydrin, welches sich aus β-Mannithexylen und unterchloriger Säure bildet. Bewegliche, farblose Flüssigkeit von ganz eigenthümlichem Geruch und bittrem, brennendem Geschmack. Unlöslich in Wasser. Siedep. 109—110; Spec. Gew. 0·8236 bei 13·8°. Mit Wasser längere Zeit im geschlossenen Rohre erhitzt, geht es allmählich in den entsprechenden Glycol über. Mit Salpeterschwefelsäure liefert es das Nitrat, $C_6H_{12}(NO_3)_2$ (165).

Hexylenpseudoxyd, $CH_3-\overbrace{CH-CH_2-CH_2-CH}^{O}-CH_3$(?), bildet sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Diallyldihydrojodid (166) neben dem isomeren Diallylmonohydrat und anderen Körpern, ferner wenn Diallyl mit seinem gleichen Volumen Ligroin verdünnt mit conc. Schwefelsäure geschüttelt und das Product mit Wasser übergetrieben wird. Bewegliche Flüssigkeit von sehr durchdringendem, aromatischem Geruch. Siedep. 93—95°. Spec. Gew. 0·8367 (167). Es löst sich schwer in Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht reducirt. Mit Chromsäuregemisch behandelt, wird es zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, bildet es β-Hexyljodid; mit conc. Salzsäure ebenso behandelt Diallyldichlorhydrat d. h. Hexylendichlorid.

Tetramethyläthylenoxyd, $(CH_3)_2-\overset{\frown O \frown}{C-C}(CH_3)_2$. Beim Destilliren des Pinakonchlorhydrins mit festem Kali und wenig Wasser. Eine bei 95—96° siedende Flüssigkeit, welche sich unter bedeutender Wärmeentwickelung energisch mit Wasser zu Pinakon verbindet. Mit Natriumbisulfit geht es keine Verbindung ein (168).

SILVA hat zweifach gebromtes Isopropyl mit Silberacetat behandelt und das Acetat verseift. Er erhielt ein Oxyd, welches bei 185° sott, aber dessen Eigenschaften er nicht näher beschrieb (169).

Hexenylglycerin, Methyläthylglycerin,



$$CH_3-CH_2-CHOH-COH<^{CH_3}_{CH_2OH} \quad (170).$$

Darstellung. Man kocht das Dibromid des Methyläthylallylalkohols mit 30 Thln. Wasser während 12 Stunden, destillirt $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit ab, mit welcher das Glycerin übergeht. Diese wird filtrirt, mit Bleioxyd gekocht und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, das Zurückbleibende in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat vom Schwefelblei wird durch essigsaures Silber von Bromwasserstoff befreit, filtrirt, eingedampft und im Vacuum destillirt.

Das Glycerin ist eine sehr dicke, farblose Flüssigkeit, Siedep. 170—176° bei 53 Millim. Sein Triacetin siedet 153·8—155·8° bei 21 Millim. und gegen 270° bei 745·6 Millim.

Mit Jodwasserstoffsäure liefert es ein bei 154—160° siedendes Hexyljodid.

Hexenylglycerin, $CH_2OH-CHOH-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$, s. Bd. I. pag. 438.

Isohexylglycerin, $(CH_3)_2=COH-CH_2-CHOH-CH_2OH$, bildet sich bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf eine wässerige Lösung des Dibromallyldimethylcarbinols bei Zimmertemperatur (171), und aus dem durch Addition von unterchloriger Säure an Allyldimethylcarbinol erhaltenen Chlorhydrin durch Ueberführen in das betreffende Oxyd und Addition von Wasser (172). Das Produkt stellt eine dicke, syrupartige Flüssigkeit dar, die sich in Wasser und Alkohol löst und unter einem Druck von 15 Millim. bei 164—166° überdestillirt.

Hexinalkohole, $C_9H_{10}(OH)_4$, s. Mannit bezw. Dulcit.

Hexylene. Normales Hexylen, C_6H_{12}. Es sind drei Isomere möglich. 1. α-$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, 2. β-$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$, 3. γ-$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$. Das Dritte ist nicht bekannt. 1. α-Hexylen entsteht aus dem normalen Hexylchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (173). Es verbindet sich mit rauchender Salzsäure erst bei 100° zu Hexylchlorid (Siedep. 122—124°). Hierher gehört wahrscheinlich das Hexylen, welches bei der Einwirkung von Zinnnatrium auf zweifach jodwasserstoffsaures Diallyl (174), ferner bei der trocknen Destillation der Bogheadkohle (175) und aus überhitztem Paraffin entsteht (176).

β-Hexylen, Methyläthylpropylen erhält man aus secundärem Hexyljodid (177) oder secundärem Hexylchlorid (178) durch Behandeln mit alkoholischem Kali. Es ist eine schwach lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 67° bei 737 Millim.; spec. Gew. 0·6997 bei 0°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (179), mit Salpetersäure (1·25) bei 90° im Rohre und mit Kaliumpermanganat treten CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure auf. Aus den durch Salpetersäure erhaltenen Oxydationsprodukten wurde auch Bernsteinsäure isolirt. Die Einwirkung der Unterchlorsäure auf Hexylen gab hauptsächlich einen öligen

Körper, $C_6H_{11}ClO$?, der sich nur im Vacuum destilliren liess. Als Nebenprodukte entstanden Essigsäure und Buttersäure. Der ölige Körper geht bei der Reduction mit Eisenfeile und Eisessig in β-Hexylalkohol über (180). In der Kälte verbindet sich das Hexylen mit rauchender Salzsäure zu β-Monochlorhexan, in der Hitze mit Jodwasserstoffsäure zu β-Hexyljodid. Mit unterchloriger Säure geht es in β-Hexylalkohol über, ebenso beim Vermischen mit Schwefelsäure und Wasser (3:1).

Pseudobutyläthylen, $(CH_3)_3 \equiv C-CH=CH_2$ (181). Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pinakolin-Essigäthers aus Pinakolinjodid und Silberacetat und beim Destilliren des Pinakolinjodids mit Wasser. Siedep. 70°. In der Kälte vereinigt es sich mit Jodwasserstoff zu einem Jodid, welches für identisch mit dem ursprünglichen gehalten wird.

Tetramethyläthylen, $(CH_3)_2=C=C=(CH_3)_2$, lässt sich mittelst Trimethyläthylen derart gewinnen, dass man dasselbe mit Methyljodid in Gegenwart von Bleiglätte auf 220—230° erhitzt. Nebenbei entsteht ein Heptylen vom Siedep. 78—80°. Zur Trennung führt man beide Produkte in ihre Chloride über, welche fractionirt und dann mit alkoholischem Kali behandelt werden (182). Auch aus dem Dimethylisopropylcarbinoljodid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali ist es dargestellt worden (183).

Das Hexylen siedet bei 73°, spec. Gew. 0·712 bei 0°. In der Kälte mit einer Chromsäuremischung oxydirt, liefert es Aceton, etwas Essigsäure und tertiäre Valeriansäure. Wird es in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4:1 Vol. Wasser) gelöst und dann auf 60° erwärmt, so condensirt es sich zu Dihexylen.

Dimethyläthyläthylen, $(CH_3)_2=C=CH-C_2H_5$, lässt sich durch Behandeln des Dimethylpropylcarbinoljodids mit alkoholischer Kalilauge gewinnen. Siedep. 65—67° bei 757 Millim. Spec. Gew. 0·702 bei 0°, 0·687 bei 19°. Ausdehnungscoëfficient für 1° = 0·0017. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung entstehen Aceton, Essigsäure und Propionsäure. Mit Jodwasserstoff entsteht wieder das ursprüngliche Jodid (184).

α-Methyläthylpropylen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}C=CH-CH_3$, entsteht aus Methyldiäthylcarbinoljodid mit alkoholischem Kali (185) und aus Methyl-β-Butylcarbinoljodid mit Eisessig und Zink (186) neben Methyldiäthylmethan und Methyldiäthylcarbinol. Das Hexylen siedet bei 69·5—71° bei 760 Millim. (corr.). Spec. Gew. 0·712 bei 0°, 0·698 bei 19°. Mit Jodwasserstoff giebt es Methyldiäthylcarbinoljodid. Mit Chromsäuregemisch oxydirt, liefert es Essigsäure und ein Gemenge von Ketonen.

In den Destillationsprodukten des Erdpechs von Pechelbronn findet sich ein Gemenge von α- und β-Hexylen, die sich durch ihre Chloride trennen lassen, welche sich gerade so wie die durch Chloriren des rohen Petroleumhexans entstehenden verhalten (187). Aus dem Fuselöl erhielt Wurtz durch Behandeln mit Chlorzink ein bei 60—70° siedendes Hexylen (188), Prunier ein solches durch Behandeln des Propylenbromids mit Zink und Essigsäure neben Propylen und anderen Polymeren (189). Siedep. 70—80°. Es wurde ferner aufgefunden in den Destillationsprodukten der Kalkseife aus Fischthran (Siedep. 64—65°) (190) und des Harzöls (Siedep. 67—70°) (191).

Chlorhexylen, $C_6H_{11}Cl$. Diallylhydrochlorid, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHCl-CH_3$, bildet sich beim Erhitzen von Diallyl mit sehr concentrirter Salzsäure neben Diallyldihydrochlorid. Es siedet bei 130—140° nicht ohne Zersetzung (192).

Dimethylallylcarbinolchlorid, $(CH_3)_2 = CCl - CH_2 - CH = CH_2$ (193). Zu seiner Darstellung mischt man vorsichtig 1 Mol. Phosphorpentachlorid mit 1 Mol. Dimethylallylcarbinol und rectificirt alsdann das Gemisch. Das Destillat wird mit Wasser zersetzt. Das aufschwimmende Oel wird abgehoben, getrocknet und fractionirt. Das Chlorid siedet bei 109—114°, sich theilweise zersetzend. Es ist eine wasserklare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit mit angenehmem, etwas terpentinartigem Geruch. Mit alkoholischer Kalilauge spaltet es sich in Salzsäure und Hexin, C_6H_{10}.

Chlorhexylen aus Methylpropyläthylenchlorid, $CH_3 - CHCl - CHCl - C_3H_7$, mittelst alkoholischem Kali. Es siedet bei 122°. Spec. Gew. 0·9036. Mit Vitriolöl behandelt, liefert es ein Keton $C_6H_{11}O$ (194).

Hexylenmonochlorid, $C_6H_{11}Cl$, wurde gewonnen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Hexenylalkohol, $C_6H_{11}OH$; es siedet bei 70—71°, ist leichter als Wasser und darin unlöslich (195).

Bromhexylen, $C_6H_{11}Br$ (196).

Man lässt 500 Grm. Hexylendibromid in 400 Grm. Alkohol, welcher 200 Grm. Kalihydrat gelöst enthält, fliessen und erwärmt alsdann noch mehrere Stunden am Rückflusskühler. Das gewaschene und getrocknete Produkt wird in 10 Fractionen von 88—160° zerlegt.

Das Monobromhexylen siedet zwischen 138—141°, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bald färbt. Es besitzt einen starken, penetranten, aber nicht unangenehmen Geruch. Spec. Gew. 1·2205 bei 0°. Reboul und Truchot gaben 1·17 bei 0° an. Erhitzt man das Monobromid mit alkoholischer Kalilauge auf 150° im Rohre, so resultirt Hexoylen, C_6H_{10}. Seine Oxydation mit einem Chromsäuregemisch ergiebt Essigsäure, Buttersäure und CO_2. Mit Brom giebt es ein Bromhexylendibromid.

Bromhexylen, $C_6H_{11}Br$. Um dieses darzustellen, lässt man zu einem Gemisch von feinzerriebenem Bromkalium und Hexenylalkohol tropfenweise Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, fliessen. Darauf wird noch einige Stunden mässig erwärmt und destillirt. Das Bromid stellt eine farblose, sich bald färbende Flüssigkeit dar. In Wasser unlöslich, mischbar mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen. Siedep. 99—100°. Spec. Gew. 1·35 bei 12°.

Dibromhexylen, $C_6H_{10}Br_2$, entsteht durch Versetzung von Mannithexoylen mit Brom. Es ist eine schwach gelbliche, durchdringend riechende, die Augen angreifende, optisch inactive Flüssigkeit, die bei —20° noch nicht erstarrt. Spec. Gew. 1·6977 bei 0°, 1·5533 bei 100° (198).

Tetrabromhexylen, Diallyltetrabromid, $C_6H_8Br_4$. Aus Diallylen und Brom (199).

Octobromhexylen, $C_6H_4Br_8$, erhält man beim Erhitzen von β-Hexyljodid mit überschüssigem Brom auf 120—130° in gut ausgebildeten Rhomboëdern, welche sich in heissem Benzol leicht lösen und daraus in feinen, weissen Krystallen anschiessen. Schmp. 184°, beim Wiederschmelzen 178° (200). Auch beim Erhitzen des Hexans mit überschüssigem Brom auf 120—125° im Rohr tritt ein krystallisirtes Octobromid auf, dessen Eigenschaften nicht beschrieben worden sind (201).

Jodhexylen, $C_6H_{11}J$. Ein solches ist erhalten worden beim Erhitzen des Pinakonhydrats mit Jodwasserstoffsäure auf 160°, daneben entsteht Pinakolin. Es siedet bei 142—145° und wird mit Zink und Salzsäure zu Hexylen reducirt. Brom giebt ein krystallinisches Tetrabromhexan, $C_6H_{10}Br_4$ (202).

Diallylhydrojodid, $CH_3 - CHJ - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$, bildet sich zugleich mit Hexylendijodid bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Diallyl. Man trennt vom Dijodid durch Destillation im Vacuum bis auf 130°. Das Uebergegangene wird fractionirt; aus der Fraction 160—170° wird das Jodid gewonnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit. Siedep. 164—166°. Spec. Gew. 1·497 bei 0°. Mit feuchtem Silberoxyd behandelt zerfällt es in Diallyl, Hexylen, Diallylhydrat und Diallyläther (203). Auch durch Erhitzen des Diallyldijodhydrats (Hexylendijodid) mit Zinnnatrium erhält man neben Hexylen das Monojodhexylen (159).

Ein Hexylenmonojodid wurde durch Einwirkung von Phosphortrijodid auf Hexenylalkohol erhalten. Eine bei 180—182° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·92 bei 0° (197).

Hexylenalkohol, $C_6H_{11}OH$; Dimethylallylcarbinol, $CH_2{=}CH-CH_2-C{\equiv}^{=(CH_3)_2}_{-OH}$ s. Bd. I. pag. 137.

Dimethylisoallylcarbinol, $CH_3-CH{=}CH-C^{=(CH_3)_2}_{-OH}$ s. Bd. I. pag. 473.

Methylcrotylcarbinol, Diallylhydrat, Butallylmethylcarbinol, $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH{=}CH_2$, s. Bd. I. pag. 437.

Methyläthylallylalkohol, $C_2H_5-CH{=}C^{-CH_3}_{-CH_2OH}$, ist noch nicht rein erhalten worden, da er noch Methylpropylcarbincarbinol enthält, welches mit ihm bei der Reduction des Methyläthylacroleïns mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht. Er verbindet sich mit 1 Mol. Brom zu einem Dibromid, $C_2H_5-CHBr-CBr^{-CH_3}_{-CH_2OH}$, welches mit Wasser destillirt in Hexenylgycerin, $C_6H_{11}(OH)_3$, Methyläthylakroleïn und Bromwasserstoffsäure zerfällt (204).

Hexenylalkohol, $C_6H_{11}(OH)$, ist ein Produkt der trocknen Destillation von Glycerinkalk: $3C_3H_6O_3Ca + H_2O = C_6H_{12}O + 3CaCO_3 + 4H_2$ (205).

Darstellung. Das wässrige Destillat wird, nachdem die aufschwimmende Oelschicht abgehoben ist, destillirt und zwar auf dem Wasserbade. Was zurückbleibt wird mit Potasche ausgesalzen. Es scheidet sich eine Oelschicht ab, welche mit der ersten vereinigt, mit Natriumbisulfit behandelt und dann einige Stunden der Ruhe überlassen wird. Hierauf filtrirt man von der Bisulfitverbindung ab, nachdem man zuvor das ungelöste Oel abgehoben hat. Aus dem Filtrat scheidet sich nach der Neutralisation mit Kaliumcarbonat noch etwas Oel ab, welches mit dem vorigen vereinigt, getrocknet und destillirt wird.

Der Alkohol bildet eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche sich mit der Zeit gelblich färbt. Er besitzt einen lebhaften und durchdringenden Geruch, der gleichzeitig an Allylalkohol und Pfeffermünzöl erinnert. Sein Geschmack ist brennend. Löslich in 15 Thln. Wasser von 10°, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Siedep. 137° bei 765 Millim. Spec. Gew. 0·891 bei 10°. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. In der Kälte werden 2 Atome Chlor oder Brom aufgenommen. Mit Natrium entsteht als gelbe, gelatinöse Masse das Natriumalkoholat, $C_6H_{11}ONa$. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird Brenzterebinsäure gebildet.

Acetat, $C_6H_{11}(O_2C_2H_3)$. Aus dem Jodid und Silberacetat. Farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch. Sehr wenig löslich in Wasser, äusserst löslich in Alkohol und Aether. Siedep. 145°.

Benzoat, $C_6H_{11}(O_2C_7H_5)$. Aus dem Jodid und Silberbenzoat oder aus dem Alkohol und Benzoylchlorid. Kleine, gelbe, prismatische Krystalle.

Schwefelsäureäther, $C_6H_{11}\cdot HSO_4$, ist nur in seinem Barytsalz, $(C_6H_{11}SO_4)_2Ba$, dargestellt worden. Blättchen, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Hexenyloxyd, $(C_6H_{11})_2O$, erhält man durch Einwirkung von Hexenyljodid, $C_6H_{11}J$, auf Quecksilberoxyd. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht penetrant, an Rettig erinnernd. Siedep. 116—118°.

Hexenylsulfid, $(C_6H_{11})_2S$, lässt sich gewinnen durch Eintröpfeln des Hexenyljodids in eine sehr concentrirte alkoholische Lösung von Kaliumsulfid. Oelige Flüssigkeit von ekelhaftem Geruch. Wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Siedep. 168—170°.

Anhang. Bei der trocknen Destillation des Carnaubawachses erhielt KESSEL einen alkoholartigen Körper, $C_6H_{12}O$ oder $(C_6H_{12}O)_x$, welcher aus Ligroin in Schuppen krystallisirt, bei 62° schmilzt und bei 345—354° siedet. Addirt kein Brom. Seine Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert eine feste Säure. Schmp. 62°. Das Acetat schmilzt bei 57° (206).

Chlorhexenylalkohol, $C_6H_{10}Cl\cdot OH$, bildet sich beim Erhitzen des Dichloralkohols

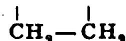
mit alkoholischem Kali im Rohre bei 100°. Oelige Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in Aether und Alkohol. Siedep. 185—187°.

Bromhexenylalkohol, $C_6H_{10}BrOH$, wird wie der Chloralkohol aus dem Dibromalkohol dargestellt.

Allylchlorpropylalkohol, $CH_2Cl-CHOH-CH_2-C_2H_5$ oder $CH_2Cl-CH(C_2H_5)-CH_2OH$?, wurde durch Einwirkung von Jodallyl auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Zink bei 0° erhalten (207).

Darstellung. 150 Grm. Epichlorhydrin und 273 Grm. Jodallyl werden gemischt und tropfenweise in eine mit Eiswasser gekühlte Retorte, welche das Zink enthält, eingeführt. Es resultirt ein Oel, welches fractionirt wird. Um Jod zu beseitigen, werden die höheren Fractionen mit Silberchlorid nochmals fractionirt. Aus der Fraction 170—190° erhält man den Chloralkohol, welcher zwischen 183—187° siedet. Spec. Gew. 1·0321 bei 20°. Er bildet eine Flüssigkeit, welche sich am Licht schwärzt, in Wasser sich nicht löst, wohl aber leicht in Aether und Alkohol. Mit Chromsäuregemisch oxydirt entsteht Chloroxyvaleriansäure, $C_5H_9ClO_3$. Mit Brom bildet der Chloralkohol ein Dibromid.

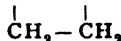
Chloräthylenbutylalkohol, $C_6H_{10}ClOH$, wird als Derivat des Tetramethylens angesehen und erhält in Folge dessen folgende Structurformel: $CH_3-CH-CCl-CH_2OH$ (208).



Zu seiner Darstellung löst man in 300 Grm. 60proc. Essigsäure 20 Grm. Dichloräthylenbutylalkohol, fügt 60 Grm. Eisenfeile hinzu und lässt drei Tage stehen. Es entsteht ein grauer Brei, der mit Wasser zersetzt wird. Man destillirt und behandelt das übergehende Oel mit frischem Eisessig und Eisenfeile und verfährt wie eben angegeben. Das jetzt erhaltene Oel wird mit Barytwasser gekocht, dann wird die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, das Oel in derselben mit Pottasche abgeschieden, getrocknet und fractionirt.

Der Chloralkohol ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, etwas alkoholischem Geruch. Siedep. 165—168° bei 760 Millim. Er ist schwerer als Wasser, löst sich erst in viel Wasser und wird in einer Kältemischung sehr dicklich. Addirt kein Brom, aber in der Wärme wird ein Wasserstoff substituirt. Natriumamalgam verändert ihn nicht.

Dichloräthylenbutylalkohol, $CH_2Cl-CH-CCl-CH_2OH$ (209). Man lässt



zu 25 Grm. Zinkäthyl, welches mit seinem gleichen Volumen Aether gemischt ist, tropfenweise unter Umschütteln 28·5 Grm. αγ-Dichlorcrotonaldehyd zufliessen. Versetzt das Produkt mit Wasser, säuert vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Dieser hinterlässt beim Verdunsten den Alkohol, der im Vacuum (d. h. bei 20 Millim. Druck) fractionirt wird. Derselbe siedet bei 115—119° bei 20 Millim. Druck, stellt eine wasserhelle, ziemlich dickliche Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch dar. In Wasser ist sie fast unlöslich. In einer Kältemischung wird sie sehr dick, ohne zu krystallisiren. Das Acetat des Alkohols giebt mit Silberacetat bei 110—120° erhitzt einen um 1 Atom Chlor ärmeren Körper $C_6H_9Cl(C_2H_3O_2)_2$. Mit Essigsäure und Eisenfeile wird der Alkohol in Monochloräthylenbutylalkohol übergeführt. Mit Phosphorpentachlorid bildet er sein Chlorid, $C_6H_9Cl_3$. Er addirt kein Brom, in der Wärme aber wirkt dieses substituirend auf ihn ein unter Bildung eines Monobromprodukts, $C_6H_9Cl_2BrO$. Unter seinen Oxydationsprodukten mit rauchender Salpetersäure sind Chlorpikrin, Oxalsäure und CO_2 nachgewiesen worden. Ammoniakalische Silberlösung reducirt er bei Gegenwart von etwas Kalilauge unter Spiegelbildung und Chlorsilberabscheidung. Beim Schütteln mit kalter Natronlauge werden beide Chloratome herausgenommen.

Hexinglycol, $C_6H_{10}(OH)_2$.

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH \\ | & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \end{array}$$

bildet sich bei der Zersetzung des Epichlorhydrins mit Natrium (209).

Diese wird ausgeführt, indem man zu unter wasserfreiem Aether befindlichen Stücken

blanken Natriums trocknes Epichlorhydrin setzt. Nach beendigter Reaction destillirt man den Aether ab und zersetzt den Rückstand nach Entfernung des überschüssigen Natriums mit Wasser. Man dampft stark ein und extrahirt mit wasserfreiem Alkohol. Derselbe wird abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Der Glycol siedet zwischen 218—225°. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. CLAUS wiederholte die Darstellung des Hexinglycols und kam zum Schluss, dass derselbe mit Chlor verunreinigt sei. Er stellte nach einer ausgeführten Dampfdichte-Bestimmung die Formel $C_6H_{10}O_2$ auf (?) (210).

Hexin, C_6H_{10}; Diallyl, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, wurde erhalten 1. durch die Einwirkung von Natrium oder Zinnnatrium auf Allyljodid (211). 2. Durch trockne Destillation des Quecksilberallyljodids oder des Quecksilberallyls allein (212). 3. Durch Destillation des Quecksilberallyljodids mit Cyankaliumlösung (213). Rettigartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 58—59·5°. Spec. Gew. 0·6872 bei 17° (214). Siedep. 59·3 bei 769·3 Millim. Spec. Gew. 0·6983 bei 11·9°/4°; 0·6503 bei 59·3°/4° (215). Siedep. 59·5° (i. D.). Spec. Gew. 0·6895 bei 20·7°; Volum bei $t°$: $v = 1 + 0{\cdot}0013423t - 0{\cdot}0_6 34339t^2 + 0{\cdot}0_7 38693t^3$ (216). Kritische Temperatur 234·4° (217). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) bei constantem Druck = 904·3 Cal. und daraus die Bildungswärme (aus amorpher Kohle) abgeleitet = 22·7 Cal. (218). Kapillaritätsconstante beim Siedepunkt $a^2 = 4{\cdot}627$ (219).

Bei der Oxydation des Diallyls mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2 und Essigsäure. Das Auftreten von Ameisensäure wird bestritten (220). Essigsäure tritt bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure nicht auf (220). Neutrales Kaliumpermanganat oxydirt das Hexin zu Oxalsäure, Bernsteinsäure und etwas Essigsäure, saures Kaliumpermanganat nur zu Bernsteinsäure und etwas Essigsäure (220). Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein. Mildert man die Einwirkung, indem man das Diallyl mit dem gleichen Volumen Parrafinöl (Siedep. 55—60°) mischt und die Säure tropfenweise zufliessen lässt, so erhält man Hexylenoxyd, $C_6H_{12}O$ (Siedep. 93°), und ein Gemenge von polymeren Hexinen, (C_6H_{10}), Siedep. 205 bis 215°; 240—245°; 275—285° (221).

Hexoylen, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ (?), erhielt CAVENTOU aus Hexylenbromid, welches er aus dem Petroleumhexan gewonnen hatte, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° im geschlossenen Gefässe. Es ist eine durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 80—85° (222); REBOUL und TRUCHOT geben 76—80° an (223), spec. Gew. 0·71 bei 13°. Mit Brom entstehen Dibromhexylen, $C_6H_{10}Br_2$, und Tetrabromhexan, $C_6H_{10}Br_4$.

Hexoylen aus Mannit. Das aus dem Mannithexylen erhaltene Dibromid wird mit alkoholischem Kali behandelt und durch Entziehung von Bromwasserstoff in Monobromhexylen übergeführt. Dieses wird ebenfalls der Einwirkung des alkoholischen Kalis bei 160—170° ausgesetzt. Es spaltet sich abermals Bromwasserstoffsäure ab und es entsteht Hexoylen (224). Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch. Optisch inactiv. Erstarrt in einer Kältemischung nicht. Siedep. 80—83°. Spec. Gew. 0·7494 bei 13°. Das Hexoylen ist in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther und Eisessig. Mit ammoniakalischer Silberlösung oder Kupferlösung giebt es keinen Niederschlag. Bei längerem Aufbewahren erleidet es eine Veränderung und siedet nicht mehr vollständig bei 80—83°. Bei der Oxydation mit einem Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure. Brom wirkt heftig ein unter

Bildung von Dibromhexylen, $C_6H_{10}Br_2$. Mildert man die Einwirkung durch Verdünnen des Hexoylens mit Schwefelkohlenstoff, so bildet sich langsam Tetrabromhexan.

Hexoylen, $(CH_3)_2 = C = CH - CH = CH_2$ (?), aus Dimethylallylcarbinolchlorid, $C_6H_{11}Cl$, durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, bildet eine charakteristisch riechende und beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep. 80°. Es verbindet sich ziemlich lebhaft mit 4 Atomen Brom zu Tetrabromhexan (225).

Hexoylen, $(C_3H_5)-C\begin{matrix}-CH_3\\=CH_2\end{matrix}$ (?), ist durch Behandeln des Dimethylallylcarbinols mit verdünnter Schwefelsäure neben $C_{12}H_{20}$ erhalten worden (226).

Schorlemmer isolirte aus den flüchtigsten Oelen, welche durch Destillation der Bogheadkohle bei niederer Temperatur erhalten werden, ein Hexoylen, welches bei 80—82° siedet. Dieses gab mit Brom Tetrabromhexan. Schmp. 112° (227). Couërbe, an die Arbeiten Faraday's anknüpfend, untersuchte comprimirtes Leuchtgas und isolirte ein Hexin, welches bei 65—70° siedet. Spec. Gew. 0·7524 (228).

Monochlorhexin, C_6H_9Cl, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mesityloxyd und Destilliren des Chlorids über Kalk. Es siedet bei 130° (229).

Chlordiallyl, C_6H_9Cl, entsteht neben dem Dichlorhexylen, $C_6H_{10}Cl_2$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Allylaceton, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, einem Zersetzungsprodukt des Allylacetessigesters (230). Ferner bildet es sich aus dem Dichlorhexylen durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (231). Es siedet bei 120° und verwandelt sich bei der Einwirkung von weingeistigem Kalihydrat bei 100° in Diallylen, C_6H_8. Mit Brom verbindet es sich zu $C_6H_9ClBr_4$.

Tetrachlorhexin, $C_6H_6Cl_4$, bildet sich aus Mannit und Dulcit mit Phosphorpentachlorid.

Dibromdiallyl, $C_6H_8Br_2$. Zu seiner Darstellung destillirt man Diallyltetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, mit überschüssigem Natron oder Kali (232).

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von charakteristischem, an den des Propargyläthers erinnernden Geruch. Sein Geschmack ist bitter und brennend. Siedep. 210° bei 763 Millim. Spec. Gew. 1·6560 bei 18°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Brom verbindet es sich zu Hexabromhexan, $C_6H_8Br_6$. Schmp. 76—77°. Mit kaustischem Alkali wird es in Dipropargyl, C_6H_6, zersetzt.

Tetrajodhexin, $C_6H_6J_4$, bildet sich beim Vermischen von Dipropargyl mit einer Lösung von Jod in Jodkalium; es scheidet sich sofort ab. Man wäscht mit Kalilösung und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um. Auch mit freiem Jod verbindet sich das Propargyl unter schwacher Wärmeentwicklung. Die Flüssigkeit erstarrt dann zu kleinen Nadeln des Tetrajodids. Dasselbe krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in quadratischen Prismen, die glänzend, hart und unzerbrechlich, weiss bis gelblich sind. An der Luft unveränderlich, schmilzt es im Röhrchen bei 113° zu einer braunen Flüssigkeit (233).

Hexon, C_6H_8, fand Couërbe in den Compressionsprodukten des Leuchtgases als eine schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep. 80—85°. Spec. Gew. 0·8022 (234). Vielleicht ist es identisch mit dem von Dumas aus dem Steinöl von Amiano isolirten Hexon, welches bei 85·5° siedet (235).

Diallylen, $C_3H_5-CH_2-C\equiv CH$ (?). Aus Monochlordiallyl mit alkoho-

lischem Kali bei 100° (236). Es besteht aus einem farblosen, in Alkohol und Aether löslichen Oel. Siedep. 70°. Spec. Gew. 0·8579 bei 18·2°. Mit Brom giebt es zunächst $C_6H_8Br_4$, alsdann ein Hexabromür $C_6H_8Br_6$. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt es einen zeisigfarbenen Niederschlag C_6H_7Cu, H_2O, mit alkoholischer Silberlösung C_6H_7Ag, C_2H_6O, und mit wässriger Silberlösung C_6H_7Ag, H_2O; beide Niederschläge sind weiss.

C_6H_6. Dipropargyl, $CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ (237). Man destillirt Diallyltetrabromid mit überschüssigem, festem Kali. Es geht Diallyldibromid über, welches zweimal mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat, in möglichst wenig Alkohol gelöst, am Rückflusskühler erhitzt wird. Das Reactionsprodukt wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und destillirt. Man sammelt das aufschwimmende Oel, trocknet und fractionirt es.

Das Dipropargyl ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit. Sein Geruch erinnert ganz an den des Propargyläthers, ist aber stärker und durchdringender. Siedep. 85° bei 760 Millim. Spec. Gew. 0·8186 bei 85°. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung giebt es einen zeisiggrünen Niederschlag $C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$; mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, sehr lichtscheuen Niederschlag, $C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$. Mit Brom verbindet es sich zu $C_6H_6Br_4$. Namentlich in der Wärme polymerisirt sich der Kohlenwasserstoff leicht. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet es ein polymeres Harz ab, das beim Erhitzen verpufft. BERTHELOT versuchte die Umwandlung des Propargyls in Benzol, doch ohne Erfolg. BEREND.

Homologie.*) Unter homologen Verbindungen versteht man in der organischen Chemie Körper, welche bei grosser Analogie der Eigenschaften sich durch eine Zusammensetzungsdifferenz von nCH_2 unterscheiden.

Der Begriff der Homologie ist durch Betrachtungen und Untersuchungen von H. KOPP, SCHIEL und DUMAS angebahnt, zuerst von GERHARDT in seiner ganzen Tragweite erfasst und für die Systematik in seinem Handbuch der organischen Chemie nutzbar gemacht worden (1). Seitdem haben fast alle Lehrbücher der organischen Chemie Gebrauch davon gemacht, und man darf wohl sagen, dass dieser Begriff für die Systematik in diesem Zweig der Chemie unentbehrlich geworden ist. Denn fast durchgängig finden wir jede Function, jede Summe von Eigenschaften in der organischen Chemie nicht durch einen einzigen Körper, sondern jeweils durch eine Reihe von Verbindungen repräsentirt, deren einzelne Glieder untereinander homolog sind. So finden wir die Homologie vertreten in der wieder in zahlreiche Unterabtheilungen zerfallenden Klasse von Kohlenwasserstoffen, bei den ein- und zweiatomigen Alkoholen, bei den Phenolen, bei den Aethern und Estern, bei den Aldehyden, den Ketonen, den ein-mehrbasischen Säuren, den Alkohol-, Aldehyd- und Ketonsäuren, bei den Phenolsäuren, bei den Aminen, den Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen etc.

Manche solcher Reihen sind sehr vollständig bekannt, so dass die einzelnen Glieder sich je um $1CH_2$ in der Formel unterscheiden. Dies gilt z. B. von der Fettsäurereihe. Man hat hier

Ameisensäure,	CH_2O_2	Valeriansäuren,	$C_5H_{10}O_2$
Essigsäure,	$C_2H_4O_2$	Capronsäuren,	$C_6H_{12}O_2$
Propionsäure,	$C_3H_6O_2$	Heptylsäuren,	$C_7H_{14}O_2$
Buttersäuren,	$C_4H_8O_2$	Octylsäuren,	$C_8H_{16}O_2$ etc.

*) 1) LADENBURG, Entwicklungsgesch. der Chemie. Braunschweig 1869, pag. 228.

Bei homologen Körpern, namentlich bei aufeinander folgenden oder wenigstens nicht zu weit von einander abstehenden Gliedern einer Reihe, finden wir nun die grösste Uebereinstimmung der chemischen Eigenschaften, also in Bezug auf Bildungsweise, Bildung von Abkömmlingen, Zersetzungen etc., während sich die physikalischen Eigenschaften meist stetig und gesetzmässig von einem Glied zum nächsten ändern. Das letztere ist namentlich nachgewiesen für den Siedepunkt, für die Molekularvolume, für das molekulare Brechungsvermögen u. s. w. Da die physikalischen Eigenschaften in diesem Handwörterbuch sehr eingehend in den betr. Artikeln (vergl. Aggregatzustand, Dichte, Licht, Wärme etc.) abgehandelt sind, so soll hier nur auf diese verwiesen werden. Ebenso geht die Analogie der chemischen Eigenschaften homologer Verbindungen aus dem in den Art. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren etc. zur Genüge hervor.

Die Structurchemie lehrt, dass homologe Körper in zwei verschiedenen Arten aus einander entstehen oder doch wenigstens entstanden gedacht werden können.

1. Entweder dadurch, dass ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt wird.

2. Dadurch, dass sich zwischen zwei direkt verbundene Kohlenstoffatome eine CH_2-Gruppe einschiebt.

So sind z. B. im ersteren Sinn homolog mit Aethylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$, primärer Propylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, und secundärer Propylalkohol, $CH_3 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot OH$, während nach der zweiten Deutung der Aethylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2OH$, nur homolog ist mit dem normalen Propylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, aber nicht mit dem sekundären Propylalkohol, der dem Aethylalkohol nicht sehr ähnlich ist und nicht homolog genannt werden dürfte.

Aehnliches zeigt sich in anderen Körperklassen. So ist z. B. nach der ersten Definition mit dem Aethylenglycol, $CH_2OH \cdot CH_2OH$, homolog das Propylenglycol, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, das sich wesentlich als ein secundäres Glycol von dem ersteren unterscheidet, während nach der zweiten Auffassung homolog ist mit dem Aethylenglycol, $CH_2 \cdot OH \cdot CH_2OH$, das Trimethylenglycol, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, das damit die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Ferner sind nach der ersten Auffassung nicht homolog Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure etc., die doch meist so genannt werden und auch nach der oben gegebenen Definition so bezeichnet werden müssen. Auch Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$, Phenylessigsäure, $C_6H_5CH_2CO_2H$, Phenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2$ CH_2COOH, würden nach 1. nicht homolog sein, während sie ganz allgemein so aufgefasst werden und auch nach 2. es sind.

In allen diesen Fällen erweist sich also die erste, gebräuchliche Definition der Structurchemie als ungenau und als ungenügend, während die zweite Definition zutrifft. Dagegen vermag diese die Homologie der Methan- mit den Aethanverbindungen nicht zu erklären und ebensowenig die von Benzol mit Toluol, Xylol, Cumol etc. Deshalb müssen eben, wie dies oben geschehen, beide Erklärungsarten zusammengenommen werden. LADENBURG.

Horngewebe.*) Zu diesen pflegt man folgende Gebilde (1) zu rechnen. a) äussere oder Cutisgebilde: Epidermis, Schwielen, Nägel, Krallen, Klauen,

*) 1) SCHLOSSBERGER, Thierchemie I, pag. 265; GMELIN, Handb. d. org. Chem. (8) 2, pag. 463. 2) DIEZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 90, pag. 303. 3) J. MOLESCHOTT, Unters. z. Naturl. d. Mensch. u. d. Thiere 12, pag. 175 u. 187. 4) VAN LAER, in SCHLOSSBERGER, Thierchemie 1, pag. 282. 5) v. BIBRA, Ann. d. Chem. u. Pharm. 96, pag. 291. 6) v. GORUP-BESANEZ,

Hufe, Hörner (nicht abfallend und nicht verästelt), Haare, Schuppen, Schildpatt, Federn; b) innere Horngebilde: alle Epithelien der Schleimhäute etc. bei allen Wirbelthieren, Zungenstacheln und Zungenplatten (bei Katzen, einigen Vögeln und Amphibien), Hornzähne (Schnabelthier etc.), Oesophagusstacheln (Chelonier), Walfischbarten (Fischbein), Hornplatten des Vogelmagens, innere Schwielen und Schuppen (Lippen, Zunge etc.), Penisstacheln, Hornscheiden der Kiefer (Schnabelthier, Vögel etc.), Kiemenbogen der Fische und Froschlarven; c) das Linsengewebe. Vermuthlich gehören auch noch andere Gebilde hierher, wie z. B. die Schalenhaut der Hühnereier, und die Scheiden der Nervenfasern, in welchen man Keratin, bez. Neurokeratin gefunden hat (s. u. Eiweisskörper, pag. 570). Alle Horngewebe sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, die genannten Reagentien entziehen ihnen nur gewisse Beimengungen (wie Fett, Salze) und lassen eine als Keratin bezeichnete Substanz, welche aber wohl fast in allen Fällen ein Gemenge ist, zurück. In verdünnten Alkalien lösen sich die genannten Gebilde unter starker Quellung um so schwieriger, je fester und älter sie sind, und unter Bildung von Schwefelalkali; durch Salpetersäure werden sie gelb gefärbt; durch längeres Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder conc. Salzsäure werden sie unter Bildung von Leucin, Tyrosin etc. völlig zersetzt (s. u. Keratin). Bezüglich des Verhaltens der einzelnen Gebilde möge hier noch Folgendes erwähnt werden:

1. Die Oberhaut, Epidermis, bildet die oberste Lage der menschlichen und thierischen Haut, und besteht selbst wieder aus zwei Schichten: der Schleimschicht *(rete Malpighii)* und der Hornschicht *(stratum corneum)*. Während die unmittelbar unter der Oberhaut befindliche Lederhaut *(cutis)* mit Wasser gekocht Leim bildet, thut dies die Hornschichte der Epidermis nicht. Die Schleimschicht ist häufig der Sitz von Pigmentablagerungen (z. B. bei den Negern), die Hornschicht dagegen nicht. Der Schwefelgehalt der Epidermis ist geringer als der der anderen Horngebilde. Die Nägel und Krallen verhalten sich in jeder Hinsicht der Epidermis sehr ähnlich, sind aber etwas schwefelreicher.

2. Die Substanz der Hörner ist schwefelreich und dadurch ausgezeichnet, dass sie schon in feuchter Luft, noch mehr beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff ausgiebt. Ochsenhorn enthält nach v. BIBRA (5) 2·1 %, Büffelhorn 0·22 % Fett. Das Horn des Rhinoceros scheint nicht hierher zu gehören, da es sich in kochendem Wasser allmählich völlig unter Leimbildung auflöst, wie die Lederhaut, aus welcher es hervorwächst (2).

3. Die Haare enthalten am meisten Schwefel, aber in sehr wechselnder Menge, und bilden mit Wasser in Berührung keinen Schwefelwasserstoff. Der Wassergehalt derselben beträgt beim Menschen ca. 13 % (im Winter 11—12 %, im Sommer 13—15 %), derjenige der Nägel ca 14 %; das Wachsthum der ersteren erfolgt im Sommer und in der Jugend etwas schneller als im Winter und im Alter, und ähnlich verhalten sich auch letztere (3). Der Fettgehalt menschlicher und thierischer Haare schwankt nach v. BIBRA (5) zwischen 0·02 und 4·4 %. In der Asche der Haare finden sich neben den gewöhnlichen Salzen häufig grössere

Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, pag. 321. 7) CHURCH, Ber. d. d. chem. Ges. 2, pag. 314; 3, pag. 459; C. F. W. KRUKENBERG, Vergleichend-physiolog. Studien 5, pag. 75; (2), I, pag. 151. 8) LEYER u. KÖLLER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 83, pag. 336. 9) v. GORUP-BESANEZ, Ann. d. Ghem. u. Pharm. 61, pag. 46; 66, pag. 321. 10) s. SCHLOSSBERGER, l. c., pag. 276. 11) N. SIEBER, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 20, pag. 362.

Mengen von Eisen und Kieselsäure, doch steht ersteres in keiner erkennbaren Beziehung zu der Farbe des Haares. VAN LAER (4) fand, dass:

	% Asche	lösl. Salze	Fe_2O_3	unlösl. Salze
braunes Haar hinterliess	0·54	0·17	0·06	0·312
„ „ „	1·10	0·51	0·39	0·200
schwarzes Haar „	1·02	0·29	0·21	0·520
rothes Haar „	1·30	0·93	0·17	0·200
„ „ „	0·54	0·27	0·27	—
graues „ „	1·00	0·24	0·23	0·530

Die unlöslichen Salze bestanden aus Kieselsäure, schwefel- und phosphorsaurem Kalk. Auch zwischen dem Schwefelgehalte der Haare und ihrer Farbe, oder ihrem Alter lässt sich keine Beziehung erkennen; v. BIBRA (5) fand in

grauem Haar (93jähr. Frau)	4·32% S,
weissem „ (71—84 Jahr)	4·0—5·7% S,
schwarzbraunem Haar (40jähr. Frau)	3·92% S,
rothem Haar (30jähr. Mann)	7·7—8·2% S,
„ „ (18jähr. Mann)	4·2% S,
blondem Haar (20jähr. Frau)	4·22% S,
Haare aus bolivischen Gräbern, mindestens 1000 Jahre alt	4·39—4·46% S.

Die Farbstoffe der Haare sind noch sehr wenig untersucht; aus schwarzen menschlichen Haaren wurde neuerlichst von N. SIEBER ca. 1% eines schwarzbraunen, amorphen, in Alkalien leicht, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Säuren nicht löslichen Pulvers gewonnen (11). Die Analyse desselben ergab: 57·19% C, 6·97% H, 2·71% S; diejenige des schwarzen Farbstoffes aus Rosshaaren: 57·6% C, 4·2% H, 11·6% N, 2·1% S und 24·5% O.

Der Kieselsäuregehalt der Haare ist sehr bedeutend; v. GORUP-BESANEZ (6) fand in bei 120° getrockneten menschlichen Haaren 0·11—0·22% SiO_2 (9·52—13·89% der Asche), in Thierhaaren 0·12—0·57% SiO_2 (8·1—14·6% der Asche).

4. Die Federn sind im Allgemeinen den Haaren analoge Gebilde. Die mannigfachen Farben derselben, namentlich die schillernden, sind in den meisten Fällen nicht durch die Gegenwart besonderer Farbstoffe bedingt, sondern durch physikalische Verhältnisse; nur gelbe, braune und schwarze, sowie bestimmte rothe und grüne Federn enthalten eigenthümliche Pigmente, von denen das rothe der Turakofedern, das Turacin, durch seinen bedeutenden Kupfergehalt (5·9%) besonderes Interesse darbietet (7). Mit Wasser auf 200° erhitzt, lösen sich Federn völlig auf (8). Ebenso wie die Haare enthalten auch die Federn häufig reichliche Mengen von Kieselsäure; den grössten Gehalt daran zeigen die Federn der Körner fressenden, den geringsten die der Fische fressenden Vögel, auch steigt der Gehalt mit dem Alter des Thieres und ist im Federbarte grösser, als in der Spule und dem Mark. So fand v. GORUP-BESANEZ (9) z. B. für die bei 120° getrockneten Federbärte vom Rebhuhn: 3·79% Asche mit 65% SiO_2; von der Taube: 2·37% Asche mit 25% SiO_2 (ein junges Thier gab 0·86% Asche mit einer Spur SiO_2); von der Sturmmöve: 1·25% Asche mit einer Spur SiO_2; von der Gans: a) Federbart: 3·83% Asche mit 38% SiO_2; b) Spule: 0·54% Asche mit 16% SiO_2; c) Mark: 0·57% Asche.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung von Analysen verschiedener Horngewebe (10):

	Epidermis d. Menschen, Fusssohle (SCHERER)	Epid. d. Menschen (*Ichthyosis borken*) (SCHLOSSBERGER)	Pflasterepithel der Walfischbarten (v. GORUP)	Menschliche Haare (VAN LAER)	Wolle (SCHERER)	Kuhhaare, weisse (MULDER)	Menschliche Nägel (SCHERER)	Pferdehuf (MULDER)	Büffelhorn (SCHERER)	Federspule (SCHERER)	Fischbein (VAN KERKHOFF)	Schildpatt (MULDER)
C	51·04 %	51·85 %	51·53 %	50·65 %	50·65 %	50·5 %	51·09 %	51·10 %	51·9 %	52·4 %	51·86 %	54·89 %
H	6·80 %	7·10 %	7·03 %	6·36 %	7·03 %	6·9 %	6·82 %	6·77 %	6·7 %	7·2 %	6·87 %	6·56 %
N	17·23 %	17·96 %	16·64 %	17·14 %	17·71 %	16·8 %	16·90 %	17·28 %	17·3 %	17·9 %	15·71 %	16·77 %
S	24·94 %	1·29 %	2·48 %	5·00 %	24·61 %	5·4 %	25·19 %	4·60 %	24·1 %	22·5 %	3·60 %	2·22 %
O		21·90 %	22·32 %	20·85 %		20·4 %		20·15 %			21·17 %	19·56 %

E. DRECHSEL.

Hydrazine.*) Hydrazine wurde von E. FISCHER eine von ihm entdeckte und in zahlreichen Repräsentanten genau charakterisirte Klasse von organischen Basen benannt, die sich auszeichnen durch die Verkettung zweier Stickstoff-

*) 1) A. BAEYER, Ber. d. d. chem. Ges. 2, pag. 683. 2) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 199, pag. 283. 3) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 71. 4) V. MEYER u. LECCO, Ber. d. d. chem. Ges. 16, pag. 2976. 5) KEKULÉ, Lehrb. 3, pag. 230. 6) A. MICHAEL, Ber. 19, pag. 1387. 7) F. JUST, Ber. 19, pag. 1205. 8) HOPPE-SEYLER, Ber. 18, pag. 410 R.; Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 34—39, 9) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 76. 10) STRECKER u. RÖMER, Ber. 4, pag. 784. 11) LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 2193. 12) GALLINEK u. RICHTER, Ber. 18, pag. 3173. 13) BIEL, Ber. 18, pag. 2196. 14) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 109; FISCHER u. BESTHORN, Ann. d. Ch. 212, pag. 316. 15) JUST, Ber. 19, pag. 1201. 16) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 125. 17) JUST, Ber. 19, pag. 1207. 18) PICKEL, Ann. d. Chem. 232, pag. 232. 19) HOETTE, Journ. f. prakt. Chem. 1886, 1. u. 2. Heft. 20) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 134; PICKEL, Ann. d. Chem. 232, pag. 231—232; FISCHER, Ber. 17, pag. 574. 21) PINNER, Ber. 17, pag. 2001. 22) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 579. 23) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 576. 24) REISENEGGER, Ber. 16, pag. 662. 25) O. HESS, Ann. d. Chem. 232, pag. 234. 26) GEVEKOHT, Ann. d. Chem. 221, pag. 333. 27) C. PAAL, Ber. 17, pag. 2763. 28) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 577; A. ELBERS, Ann. d. Chem. 227, pag. 340; Ber. 18, pag. 274 R. 29) WELTNER, Ber. 18, pag. 792—93. 30) PAAL, Ber. 17, pag. 2762. 31) A. REISSERT, Ber. 17, pag. 1451. 32) ZINCKE, Ber. 16, pag. 1563; ZINCKE u. THELEN, Ber. 17, pag. 1809; ZINCKE u. BINDEWALD, Ber. 17, pag. 3026. 33) PINNER, Ber. 17, pag. 182. 34) BÖSLER, Ann. d. Chem. 212, pag. 338; GALLINEK u. RICHTER, Ber. 18, pag. 3175. 35) HILLER, Ber. 18, pag. 2193. 36) E. FISCHER, Ber. 9, pag. 890. 37) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 232, pag. 236. 38) H. REISENEGGER, Ann. d. Chem. 221, pag. 314. 39) E. FISCHER, Ber. 13, pag. 679; Ann. d. Chem. 212, pag. 333. 40) GRIESS, Ber. 9, pag. 1657. 41) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 221, pag. 261. 42) E. FISCHER, Ber. 8, pag. 1587. 43) FISCHER, Ann. d. Chem. 199, pag. 308. 44) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 150. 45) ELBERS, Ann. d. Chem. 227, pag. 350. 46) E. FISCHER, Ber. 8, pag. 1641; Ann. d. Chem. 199, pag. 325. 47) ELBERS, Ann. d. Chem. 227, pag. 346. 48) E. FISCHER u. EHRHARD, Ann. d. Chem. 199, pag. 330. 49) E. FISCHER, Ann. 190, pag. 174. 50) O. ANTRICK, Ann. d. Chem. 227, pag. 361; MICHAELIS, Ber. 19, pag. 2451. 51) S. HEGEL, Ann. d. Chem. 232, pag. 214. 52) KNORR, Ann. d. Chem. 221, pag. 297; Ber. 15, pag. 859. 53) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 190, pag. 172. 54) E. FISCHER, Ann. d. Chem. 199, pag. 319 u. 327. 55) KNORR, Ber. 16, pag. 2597; Ber. 17, pag. 546 u. 2032; KNORR u. BLANK, Ber. 17, pag. 2049; KNORR u. BÜLOW, Ber. 17, pag. 2053. 56) KNORR, Ber. 18, pag. 304, 308, 1568. 57) C. PAAL, Ber. 17, pag. 914. 58) E. FISCHER u. KUZEL, Ann. d. Chem. 221, pag. 280; E. FISCHER u. TAFEL, Ann. d. Chem. 227, pag. 303—340. 59) TAFEL, Ber. 18, pag. 1739. 60) BÜLOW, Ann. Chem. Pharm. 236, pag. 194. 61) E. FISCHER, Ann. Chem. Pharm. 236, pag. 116. 62) ZINCKE u. v. HAGEN, Ber. 17, pag. 1815. 63) LIEBERMANN, Ber. 19, pag. 763 u. 2275; C. ELBEL, Ber. 19, pag. 2308. 64) KUES u. PAAL, Ber. 18, pag. 3323.

atome und sowohl zu den Diazo- und Azo-Körpern, als auch ihrer Entstehung nach zu den Aminbasen in näherer Beziehung stehen. Es soll dies auch in ihrer Benennung »Hydrazine« Ausdruck finden, indem dadurch einerseits an das erst bekannte Glied dieser Gruppe, das Hydrazobenzol, erinnert werden und ferner die der Bezeichnung »Amin« angepasste Endung »azin« eine den Aminbasen analoge Nomenclatur ermöglichen soll.

Fasst man die Hydrazine auf als Amine, in welchen ein weiterer Ammoniakwasserstoff durch die Amidgruppe vertreten ist, so würden sich in dieser Weise von den primären Aminbasen die primären Hydrazine, von den secundären Aminbasen die secundären Hydrazine ableiten lassen. Verallgemeinerter erscheint ihre Auffassung nach Analogie der Aminbasen als Abkömmlinge eines gewissermassen condensirten Ammoniaks, der allerdings hypothetischen Stickstoff-Wasserstoffverbindung H_2N-NH_2, die gerade wie das Ammoniak den Aminbasen allen Hydrazinen zu Grunde liegt. Bei Vertretung eines der 4 Wasserstoffatome dieses Diamids durch Kohlenwasserstoffradicale entstehen die primären Hydrazinbasen, $R-NH-NH_2$. Die Substitution zweier Wasserstoffatome kann nun an einem oder an beiden Stickstoffatomen erfolgen; im ersteren Falle resultiren die unsymmetrischen, die eigentlichen secundären Hydrazine, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}{>}N-NH_2$, im letzteren Falle die symmetrischen secundären Hydrazine, welche identisch erscheinen mit den Hydrazoverbindungen $R_1NH-NH \cdot R_2$. Hierbei können die Substituenten gleich oder verschieden sein, der aromatischen oder der Methan reihe angehören; zwei Methanradicale sind indess noch nicht eingeführt. Eine weitere Substitution auch des dritten und vierten Wasserstoffs zu tertiären und quarternären Hydrazinen ist nicht gelungen.

Die primären Hydrazine entstehen, soweit sie der Methanreihe angehören, auf dem Umwege mittelst der entsprechenden Nitrosoharnstoffe, Reduction derselben zu Hydrazinharnstoffen und Spaltung der letzteren mittelst Säure; die primären aromatischen Hydrazine gewinnt man am besten aus den Diazoverbindungen durch Reduction mit Zinnchlorür oder durch Behandeln mit überschüssigem Alkalisulfit, wobei hydrazinsulfonsaures Alkali entsteht, das durch Kochen mit conc. Salzsäure in saures schwefelsaures Alkali und Hydrazin zerfällt. Auch aus den Diazoamidoverbindungen erhält man sie durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure; unter Aufnahme von Wasserstoff tritt Spaltung ein in Hydrazin und Aminbase.

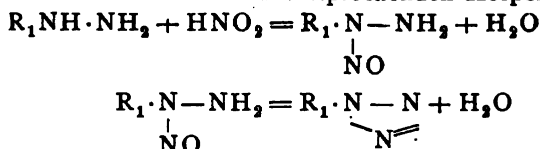
Von den secundären Hydrazinen entstehen die symmetrischen am einfachsten durch Reduction der entsprechenden Azokörper als die eigentlichen Hydrazoverbindungen, während die unsymmetrischen secundären Hydrazine sich bilden aus den Nitrosaminen durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure; am glattesten verläuft diese Reaction bei den Körpern der Methanreihe, aber auch in der Benzolreihe, soweit Nitrosamine darstellbar, und bei der Alkaloïdgruppe sind auf diesem Wege secundäre Hydrazine erhalten worden. Symmetrische wie unsymmetrische Hydrazine entstehen auch neben einander bei Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die primären Hydrazinbasen.

---

65) ROSER, Ber. 18, pag. 802. 66) BÜLOW, Ann. Chem. Pharm. 236, pag. 184. 67) HALLER, Ber. 18, pag. 89 u. 706. 68) SCHLIEPER, Ann. d. Chem. 236, pag. 174. 69) RODER, Ann. d. Chem. 236, pag. 164. 70) DEGEN, Ann. d. Chem. 236, pag. 151. 71) KÖNIGS u. HOFFMANN, Ber. 16, pag. 730. 72) E. FISCHER, Ber. 10, pag. 1333; BLADIN, Ber. 18, pag. 1544 u. 2907; Ber. 19, pag. 2598.

Die Hydrazine sind ölige Flüssigkeiten oder besitzen einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt. In Wasser sind die der Methanreihe leicht, die der Benzolreihe wenig löslich; alle lösen sich leicht in Alkohol, Aether oder Benzol. Gemäss ihren basischen Eigenschaften verbinden sie sich mit 1 Mol. Säuren zu meist krystallisirenden Salzen; die prim. Hydrazine der Fettreihe liefern auch Salze mit 2 Mol. Säure, doch sind diese weniger beständig als die ersteren.

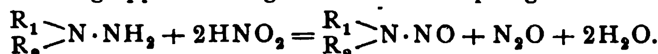
In zahlreichen Reactionen zeigen die Hydrazine ihre Aehnlichkeit mit den Aminbasen. Wie diese unterscheiden sie sich auch besonders durch ihr Verhalten gegen *salpetrige Säure*. Die primären Hydrazine (die ja eine primäre und eine secundäre Amingruppe enthalten) geben mit salpetriger Säure Nitrosokörper, welche unter Abspaltung von Wasser, bes. unter dem Einfluss von verdünntem Alkali, glatt in die dem Diazobenzolimid entsprechenden Körper übergehen:



$$R_1NH\cdot NH_2 + HNO_2 = R_1\cdot N(NO)-NH_2 + H_2O$$

$$R_1\cdot N(NO)-NH_2 = R_1\cdot N\langle{N \atop N}\rangle + H_2O$$

Die *unsymmetrischen* secundären Hydrazine werden nicht (unter der Voraussetzung, dass sie eine tertiäre und eine primäre Amingruppe enthalten) nach Analogie der Aminbasen, die eine Diazoverbindung oder einen alkohol- resp. phenolartigen Körper erwarten liesse, verändert; die Reaction verläuft sehr characteristisch für diese Körper so, dass unter Bildung von Wasser und Stickoxydul der umgekehrte Vorgang der Hydrazinbildung stattfindet, Oxydation der Amidgruppe zur Nitrosogruppe und Regeneration des ursprünglichen Nitrosamin:



$${R_1 \atop R_2}\!>\!N\cdot NH_2 + 2HNO_2 = {R_1 \atop R_2}\!>\!N\cdot NO + N_2O + 2H_2O.$$

Die *symmetrischen* secundären Hydrazine liefern gleich den primären stickstoffreichere, doch beständigere Nitrosoderivate (1).

Die Einwirkung von *Alkylhalogeniden* auf die primären Hydrazine verläuft ziemlich complicirt; die unsymmetrisch secundären Hydrazine verbinden sich ähnlich den tertiären Aminbasen mit 1 Mol. eines alkoholischen Halogenides zu *Azoniumverbindungen*.

Gegen Reductionsmittel beständiger, werden die Hydrazine durch *oxydirende Agentien*, denen in erster Linie die Stickstoffgruppe als Angriffsobjekt dient, zerstört. So ist die Reduction FEHLING'scher Lösung ein charakteristisches Erkennungsmittel für Hydrazine; die primären bewirken schon in der Kälte, die secundären erst in der Hitze Abscheidung von Kupferoxydul. Mit Quecksilberoxyd gehen die unsymmetrisch secundären Basen unter Vereinigung zweier Molecüle über in die *Tetrazone*.

Die Hydrazine besonders der aromatischen Reihe sind sehr reactionsfähige Körper. Mit cyansaurem Kali, Isocyansäure-Aether, Senfölen und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich alle zu Abkömmlingen des Harnstoffs. Mit aldehyd- und ketonartigen Körpern gehen sie unter Austritt von Wasser ziemlich beständige Verbindungen ein. Von besonderer Wichtigkeit sind jene der aromatischen Hydrazine mit Ketonen, Ketonsäuren und Aldehyden, indem dieselben beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, allgemeiner beim Schmelzen mit Chlorzink unter Abgabe von Ammoniak übergehen in die sonst schwer zugänglichen *Indole*. Mit den Carboketonsäuren liefern die primären aromatischen Hydrazine als Condensationsprodukte die *Chinizine*, *Pyridazine* und *Pyrazole* (letztere

s. Art. »Furfuran«). Aus der Hydrazinzimmtsäure und Aethylhydrazinzimmtsäure werden als Produkte innerer Condensation die Indazole und Isindazole erhalten.

Primäre Hydrazine.

Aethylhydrazin, $C_2H_8N_2 = (C_2H_5)NH-NH_2$ (2). Zur Darstellung desselben geht man aus von seinen Harnstoffderivaten, dem Aethylphenylharnstoff oder besser dem Diäthylharnstoff. Man verwandelt diese Verbindungen mittelst salpetriger Säure in Nitrosoderivate, welche bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure einen Hydrazinharnstoff liefern, der schliesslich durch Säuren gespalten wird in Aethylhydrazin, Kohlensäure und Anilin resp. Aethylamin.

Zur Gewinnung grösserer Mengen der Base aus Diäthylharnstoff giebt bei sorgfältiger Beachtung folgendes Verfahren befriedigende Ausbeute: 50 Grm. Diäthylharnstoff werden in 200 Grm. Wasser und 35 Grm. conc. Schwefelsäure gelöst und dem abgekühlten Gemisch die berechnete Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen zugesetzt. Die als gelbes Oel abgeschiedene und durch Ausziehen mit Aether quantitativ erhaltene Nitrosoverbindung wird sofort reducirt, am besten in kleinen Mengen. 30 Grm. des Nitrosamins werden in 180 Grm. Alkohol gelöst, in welchem 120—150 Grm. Zinkstaub suspendirt sind. Diesem durch Eiswasser gekühlten Gemisch setzt man unter häufigem Umschütteln und in sehr kleinen Mengen allmählich 60—70 Grm. Eisessig zu, bis ein weiterer Zusatz keine Erwärmung mehr hervorruft und eine abfiltrirte Probe bei Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure kein Nitrosamin mehr abscheidet. Man vereinigt nun mehrere solcher Portionen, trennt vom Zinkstaub, versetzt die saure alkoholische Lösung mit höchst concentrirter (1 : 1) Natronlauge und schüttelt mit Aether aus bis eine Probe FEHLING'sche Lösung kaum mehr verändert. Die vereinigten ätherischen Auszüge verdampft man, setzt schliesslich etwas conc. Salzsäure zu und verjagt die letzten Reste von Alkohol in offener Schale auf dem Wasserbade. Der syrupförmige, beim Abkühlen langsam erstarrende Rückstand besteht aus den Chlorhydraten von Diäthylsemicarbazid und Diäthylharnstoff, welche man ohne weitere Trennung mit dem 3—4 fachen Volumen rauchender Salzsäure 10—15 Stunden kocht, die verdampfende Säure von Zeit zu Zeit ersetzt, schliesslich mit Eis kühlt und das gebildete salzsaure Aethylhydrazin mit gasförmiger Salzsäure fällt. Der Brei von feinen Nadeln wird abgepresst, mit Salzsäure gewaschen, zur weiteren Reinigung in wenig Wasser gelöst und wieder durch Salzsäure abgeschieden. Ausbeute ca. 50 ℔. Das trockne Chlorhydrat zersetzt man vorsichtig durch höchst conc. Kalilauge, setzt festes Kali zu, hebt die Base ab, trocknet mit festem Kali und destillirt schliesslich über wasserfreien Baryt.

Das Aethylhydrazin bildet in reinem Zustande eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem, nur schwach an Ammoniak erinnernden Geruch; Siedep. 99·5° bei 709 Millim. Es besitzt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine hohe Dampfspannung, bildet an der Luft dicke weisse Nebel, ist äusserst hygroskopisch und löst sich in Wasser und Alkohol unter starker Wärmeentwicklung; auch in Aether, Benzol und Chloroform löst es sich leicht, schwer dagegen in sehr conc. Alkalien. Die Base wirkt stark ätzend, zerstört Kork und Kautschuk in kurzer Zeit; von Licht und Luft wird sie nicht merkbar verändert.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Aethylhydrazin die grösste Uebereinstimmung mit dem Hauptrepräsentanten der aromatischen Reihe, dem Phenylhydrazin; wesentliche Verschiedenheit macht sich nur geltend gegenüber salpetriger Säure und Diazobenzol. Die Einwirkung der ersteren verläuft ziemlich complicirt; man erhält als gasförmige Zersetzungsprodukte Stickstoff und eine brennbare Kohlenstoffverbindung, die noch nicht näher untersucht, jedenfalls aber nicht Salpetrigäther ist. Mit Diazobenzol entsteht in neutraler Lösung ein schwach gelbes Oel, das neben einer geringen Menge von Diazobenzolimid aus einer Verbindung von Diazobenzol mit Aethylhydrazin besteht, die als Diazobenzoläthylazid, $C_6H_5N=N-N_2H_2\cdot C_2H_5$, bezeichnet werden kann. Die Zusammen-

Die Hydrazine sind ölige Flüssigkeiten oder b… nur aus ihren Umsetzungs-
Schmelzpunkt. In Wasser sind die der Meth… halten gegen Reductionsmittel;
wenig löslich; alle lösen sich leicht in … Aethyl- und Phenylhydrazin über.
ihren basischen Eigenschaften ver… Base in alkalischer Lösung leicht zer-
krystallisirenden Salzen; die … reducirt FEHLING'sche Lösung schon in
mit 2 Mol. Säure, doch sin… und ein brennbares indifferentes Gas entweichen.
In zahlreichen React… und Quecksilberchlorid; bei Anwendung des letzteren
Aminbasen. Wie diese … anscheinend stets eine nicht unbeträchtliche Menge von Queck-
gegen salpetrige S… Lösung ist die Base widerstandsfähiger gegen Oxydations-
eine secundäre Am… In saurer Lösung wird von Quecksilberchlorid auch in der Wärme nur
welche unter Al… Chlorhydrat wird unter Abscheidung von Quecksilberchlorür. Bromwasser
Alkali, glatt in … zersetzt unter … zerstört auch in stark gekühlter, saurer Lösung die Base sofort unter Gasentwicklung.

Die gewöhnlichen Reductionsmittel sind ohne Einwirkung. Gegen Blei-, Nickel-, Cobalt- und Eisensalze verhält sich das Aethylhydrazin ähnlich dem Ammoniak, nur behält der Cobaltoxydulniederschlag durch die reducirende Wirkung der Base vor dem Einfluss der Luft geschützt längere Zeit seine blaue Farbe unverändert und das aus Eisenchlorid gefällte Hydroxyd verwandelt sich beim Erwärmen in schwarzes Oxyduloxydhydrat. Eine neutrale Lösung von Kupferchlorid wird durch die Base sofort entfärbt; erst beim Erwärmen scheidet die schwachgelbe Lösung Kupferoxydul ab. Mit Chloroform und alkoholischem Kali erwärmt zeigen selbst sehr kleine Mengen noch deutlich die Isonitrilreaction. Mit Aldehyden findet leicht Vereinigung statt unter starker Erwärmung und Wasserabspaltung, mit Säurechloriden entstehen amidartige Verbindungen, mit Cyansäure, Isocyansäureäther und Senfölen bilden sich Harnstoffabkömmlinge. Bei der Behandlung mit Jodäthyl entsteht ein Gemenge verschiedener Basen, unter denen nur Diäthylhydrazin durch die Nitrosoreaction nachgewiesen.

Mit Säuren bildet das Aethylhydrazin zwei Reihen von Salzen, von welchen nur die Chlorhydrate genauer untersucht sind.

Das saure chlorwasserstoffsaure Salz, $C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2\cdot 2HCl$, krystallisirt beim Uebersättigen der Base mit concentrirter Salzsäure aus der stark sauren Lösung in feinen, weissen Nadeln; es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, anscheinend unter Zersetzung. Diese Lösungen reagiren stark sauer und hinterlassen beim Abdampfen das neutrale chlorwasserstoffsaure Salz, $C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2\cdot HCl$, welches noch leichter durch langsames Erhitzen des trocknen sauren Salzes auf 110° sich bildet, wobei die Hälfte der Salzsäure entweicht. Dieses Salz bildet eine farblose, in der Kälte hornartige, an der Luft zerfliessliche Masse, welche nicht krystallisirt und sich beim Eintritt von Salzsäuregas allmählich wieder in das krystallisirte saure Salz umwandelt. Es ist leicht löslich in Wasser und bei höherer Temperatur flüchtig.

Das schwefelsaure Salz, durch Neutralisiren der Base mit alkoholischer Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden Blättern und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das oxalsaure Salz scheidet sich auf Zusatz der Base zu einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure als weisser Niederschlag ab und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln.

Von amidartigen Derivaten des Aethylhydrazins sind dargestellt:

Oxalyldiäthylhydrazid (2), $(C_2H_5\cdot N_2H_2)_2\cdot C_2O_2$, bildet sich bei Einwirkung von Oxaläther auf eine conc. wässrige Lösung der Base sofort unter starker Erwärmung. Durch Umkrystallisiren der erhaltenen Krystallmasse aus heissem Wasser oder Alkohol erhält man die Verbindung in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 204°. Auffallender Weise besitzt es die Eigen-

ıften einer Säure und Base zugleich. Verd. Mineralsäuren lösen es ausserıtlich leicht, beim Neutralisiren mit Alkali scheidet sich die Base wieder ab, ıber beim kleinsten Ueberschuss von fixem Alkali wieder in Lösung, nicht \mmoniak, das vollständig fällt. Oxydationsmittel zersetzen es in alkalischer schon in der Kälte, mit salpetriger Säure entsteht in verdünnter schwefel-. Lösung das auffallend beständige

Oxalyldiäthylnitrosohydrazid, $(C_2H_5\cdot N_2H\cdot NO)_2\cdot C_2O_2$ (2), das aus heissem Wasser in feinen, weissen Prismen krystallisirt, aus Alkohol in gut ausgebildeten, compacten Krystallen, die bei 144—145° unter Zersetzung schmelzen. Alkalien und Ammoniak lösen ohne Zersetzung, Säuren scheiden es daraus selbst nach längerem Kochen wieder unverändert ab; in Säuren unlöslich, besitzt es selbst stark saure Eigenschaften.

Aethylpikrazid, $C_2H_5N_2H_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (2), scheidet sich auf Zusatz von Aethylhydrazin zu einer kalten alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid nach kurzer Zeit in kleinen, gelbrothen Krystallen ab; Zusatz von Wasser bewirkt völlige Abscheidung. Sehr schwer löslich in Alkohol, krystallisirt aus Chloroform in kleinen, gelben, sechseitigen Blättchen, aus heissem Benzol in goldgelben, compacten Krystallen, die bei 200° schmelzen. Conc. Salzsäure oder 50 $\frac{0}{0}$ Schwefelsäure lösen es leicht; Zusatz von Wasser scheidet es unverändert wieder ab. Mit wässrigem Alkali findet beim Erwärmen Zersetzung statt; unter dem Einfluss der Pikrinsäure entsteht Aethylamin. Von andern oxydirenden Agentien wie Silberoxyd, Quecksilberoxyd etc. wird es nicht verändert.

Von Substitutionsprodukten ist nur die Aethylhydrazin-Sulfonsäure und diese nicht im freien Zustande bekannt.

Aethylhydrazinsulfonsaures Kali, $C_2H_5NH\cdot NH\cdot SO_3K$ (2).

Darstellung. Man setzt zu 6 Grm. fein gepulvertem, frisch bereitetem Kaliumpyrosulfat allmählich unter Umrühren 1 Grm. wasserfreies Hydrazin und erwärmt die Mischung zum Schluss eine halbe Stunde lang auf 80—100°. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Schmelze erwärmt man langsam mit 15 Grm. Wasser und 5 Grm. doppelkohlensaurem Kali bis nahe zum Sieden, verdampft sofort nach beendeter Kohlensäureentwicklung im Vacuum bei 60—70° zur Trockne und zieht den Rückstand mehrere Male mit viel kochendem Alkohol aus.

Feine, glänzende Nadeln aus Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz auf Zusatz von Alkohol in glänzenden Blättchen ab. Beim Kochen mit starken Säuren zerfällt es glatt in Aethylhydrazin und Schwefelsäure. Mit Oxydationsmittel behandelt, am besten in conc. wässriger Lösung mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd, wird das Salz schon in der Kälte glatt in diazoäthansulfonsaures Kali, $(C_2H_5)N—N\cdot SO_3K$, verwandelt, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, beim Erhitzen heftig verpufft und mit Zinkstaub und Essigsäure wieder glatt in die Hydroverbindung übergeht.

Harnstoffabkömmlinge (2).

Aethylsemicarbazid, $C_2H_5\cdot N_2H_2\cdot CO\cdot NH_2$, durch Erhitzen von neutralem salzsaurem Aethylhydrazin und reinem cyansaurem Kali. Feine, glänzende Blättchen, die bei 105—106° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether und conc. Alkalien. Von Quecksilberoxyd und FEHLING'scher Lösung wird die Verbindung erst in der Wärme angegriffen, von salpetriger Säure schon in der Kälte unter Gasentwicklung zerstört.

Aethylphenylsemicarbazid, $C_2H_5\cdot N_2H_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, bildet sich beim Vereinigen der Hydrazinbase mit Carbanil in ätherischer Lösung. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in dünnen, glänzenden Blättchen, die bei 111—112° schmelzen. In kalten, verdünnten Säuren ohne Zersetzung löslich, wird die Ver-

bindung beim gelinden Erwärmen damit in ihre Componenten gespalten. Mit salpetriger Säure entsteht eine gegen Alkalien sehr unbeständige, krystallinische Nitrosoverbindung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N \langle {C_2H_5 \atop NO}$.

Aethylphenylsulfosemicarbazid, $C_2H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus dem Hydrazin mit Phenylsenföl in concentrirter alkoholischer Lösung. Feine, weisse Nadeln aus Alkohol, die bei 109—110° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Verdünnte Mineralsäuren spalten es schon bei gelindem Erwärmen in Senföl und Hydrazin.

Phenylhydrazin (3), $C_6H_8N_2 = C_6H_5NH \cdot NH_2$, entsteht durch Reduction des diazobenzolsulfonsauren Natrons mit Zinkstaub und Essigsäure (nach E. FISCHER) oder des Diazobenzolchlorids in saurer Lösung mit Zinnchlorür (nach V. MEYER); beide Methoden geben gleich gute Resultate. Die Bildung aus Diazoamidobenzol ist nur von theoretischem Interesse.

Darstellung nach E. FISCHER. Man löst 20 Thle. Anilin in 50 Thln. Salzsäure (spec. Gew. 1·19) und 80 Thln. Wasser, setzt in der Kälte die berechnete Menge Natriumnitrit zu, welches in der doppelten Quantität Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert ist und trägt die so erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid sofort in eine kalt gesättigte und durch Eis gekühlte Auflösung von überschüssigem käuflichem Natriumsulfit (2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Anilin) unter stetem Umrühren. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rothgelb und scheidet zum Schluss eine reichliche Menge des diazobenzolsulfonsauren Natrons ab. Bei guter Kühlung können auf diese Weise 30—40 Grm. Anilin verarbeitet werden. Man vereinigt dann mehrere Portionen, bringt durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade das ausgeschiedene sulfonsaure Salz grösstentheils in Lösung und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure; die hierbei frei werdende schweflige Säure genügt, um den grössten Theil des gelben diazobenzolsulfonsauren Salzes in das weisse phenylhydrazinsulfonsaure Natron umzuwandeln. Zur völligen Reduction säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung bis zur gänzlichen Entfärbung mit Zinkstaub. Das heisse Filtrat scheidet beim Erkalten die grösste Menge des hydrazinsauren Salzes ab; versetzt man dessen möglichst concentrirte, zum Sieden erhitzte wässrige Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. rauchender Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einer schwach braungefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin. Aus den Mutterlaugen im Verein mit denen des sulfonsauren Salzes gewinnt man noch eine zweite Krystallisation. Das freie Phenylhydrazin scheidet man aus dem rohen Chlorhydrat mittelst Natronlauge als Oelschicht ab, trocknet mit Kaliumcarbonat und destillirt, wobei die Rohbase zwischen 220—240° übergeht, bei einer zweiten Destillation bei 225—235°; beigemengtes Ammoniak entfernt man durch Aufbewahren des Destillates in flachen Gefässen neben conc. Schwefelsäure unter einer Vacuumglocke.

Darstellung nach V. MEYER (4). Man löst 10 Grm. Anilin in 200 Grm. conc. Salzsäure, kühlt gut, setzt dazu nach und nach eine kalte Lösung von 7·5 Grm. Natriumnitrit in 50 Cbcm. Wasser, filtrirt von etwas Kochsalz ab und setzt dann eine kalte Lösung von 45 Grm. Zinnchlorür in ebenso viel conc. Salzsäure zu. Fast augenblicklich wird salzsaures Phenylhydrazin gebildet und nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse. Man löst dieselbe in Wasser, versetzt mit Alkali, zieht mit Aether aus und erhält so das Hydrazin vom Siedep. 233—234°.

Das Phenylhydrazin bildet frisch destillirt ein fast farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch; in einer Kältemischung erstarrt es sofort, ebenso beim längeren Aufbewahren in kühlen Räumen und bildet dann tafelförmige, glasglänzende Krystalle vom Schmp. 23°. Es siedet bei 241—242° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter dem Druck von 750 Millim., erleidet indess so eine geringe Zersetzung, wobei etwas Ammoniak entsteht; unter vermindertem Druck bei 35 Millim. siedet die Base ganz unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, wird vom Licht nicht verändert, färbt sich aber an der Luft durch Oxydation bald roth bis dunkelbraun. Spec. Gew. = 1·097 bei 22·7°, bezogen auf Wasser

von 4°. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem; in conc. Alkalien ist es fast unlöslich. Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol lösen in jedem Verhältniss, schwieriger wird es von Ligroïn aufgenommen.

Gegen Reductionsmittel beständig wird das Phenylhydrazin und seine Salze von oxydirenden Agentien ausserordentlich leicht zerstört, wobei je nach den Bedingungen die verschiedensten Zersetzungsprodukte auftreten und in denselben stets die Verwandtschaft der Hydrazine mit den Diazoverbindungen zur Geltung kommt. Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht durch Oxydation in der Kälte ohne Gasentwicklung Diazobenzol oder dessen Umwandlungsprodukt, das Diazobenzolimid; in alkalischer Lösung ist die Reaction stets mit lebhafter Stickstoffentwicklung verbunden. FEHLING'sche Lösung wird schon in der Kälte und in sehr verd. Lösung reducirt, eine Erscheinung, die als empfindlichste Reaction auf alle primären Hydrazine, indirect auch auf Diazoverbindungen nach Reduction mit sauren schwefligsauren Alkalien benutzt werden kann; als Oxydationsprodukte wurden nachgewiesen Stickstoff, Anilin und Benzol. Dieselben Zersetzungsprodukte entstehen bei der Oxydation von Phenylhydrazin in ätherischer Lösung mittelst Quecksilberoxyd, daneben aber stets beträchtliche Mengen von Quecksilberdiphenyl.

Die Rückverwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol resp. in ein Derivat desselben gelingt am besten durch Ueberführen in das sulfonsaure Salz mittelst pyroschwefelsaurem Kali und Oxydation desselben zu diazobenzolsulfonsaurem Kali durch gelbes Quecksilberoxyd oder saures chromsaures Kali. Directe Oxydation ist weniger leicht ausführbar; giesst man eine wässrige Lösung von Phenylhydrazinsulfat zu überschüssigem, in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, so scheidet sich nur wenig Diazobenzolimid ab und die filtrirte Lösung enthält eine beträchtliche Menge Diazobenzolsulfat.

Je nach den einwirkenden Agentien zeigt das Phenylhydrazin bald ein den primären, bald ein den secundären Aminbasen entsprechendes Verhalten. Durch gasförmige salpetrige Säure wird es in wässriger und in ätherischer Lösung auch in der Kälte sofort zersetzt; neben dunkelgefärbten harzigen Produkten entsteht Diazobenzolimid. Glatter verläuft diese Reaction bei Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Phenylhydrazin. In gut gekühlter Lösung entsteht Phenylnitrosohydrazin, $C_6H_5N(NO)\cdot NH_2$, während bei höherer Temperatur und bei Säureüberschuss sofort die Umwandlung in Diazobenzolimid erfolgt. Von besonderem Interesse ist die Zersetzung dieser unbeständigen Nitrosoverbindung durch verdünnte Alkalien, insofern sie damit beim Erwärmen glatt in Wasser und Diazobenzolimid zerfällt, wodurch die KEKULÉ'sche Formel (5) für letzteren interessanten Körper Bestätigung findet. Dasselbe Imid entsteht auch neben Anilin bei der Einwirkung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol auf salzsaures Phenylhydrazin in kalter wässriger Lösung. Jodäthyl zersetzt sich mit Phenylhydrazin bei grösseren Mengen unter explosionsartiger Gasentwicklung. Weniger energisch wirkt Bromäthyl; dabei entstehen neben einer Reihe von nicht isolirten höher äthylirten Basen das unsymmetrische Aethylphenylhydrazin, das symmetrische Aethylphenylhydrazin (Hydrazophenyläthyl), sowie Diäthylphenylazoniumbromid. Da nun letztere Verbindung auch entsteht durch Anlagerung von Bromäthyl an Aethylphenylhydrazin (aus Aethylanilin durch Umwandlung in die Nitrosoverbindung und Reduction derselben) und diesem Hydrazin gemäss seiner Bildung unzweifelhaft die Formel $(C_6H_5)(C_2H_5)N\cdot NH_2$ zukommt, so muss in

der Ammoniumverbindung dieselbe Atomgruppe $=N-NH_2$ angenommen werden, was zur Beurtheilung der Constitution des Phenylhydrazins von Bedeutung.

Hinsichtlich der Harnstoffabkömmlinge zeigt das Phenylhydrazin die grösste Aehnlichkeit mit Ammoniak und den Aminbasen; der Eintritt von Harnstoffresten findet stets in der Amidogruppe statt. Mit cyansaurem Kali bilden die neutralen Salze des Hydrazins bei gelinder Wärme Phenylsemicarbazid, mit Isocyansäureäther entsteht Aetylphenylsemicarbazid, mit Schwefelkohlenstoff entsteht schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin, wohl durch Anlagerung von Schwefelkohlenstoff an die Amidogruppe des Hydrazins. Säuren spalten diese Verbindung in Phenylsulfocarbazinsäure, durch Erhitzen auf 100—110° entsteht Diphenylsulfocarbazid. Trockne Kohlensäure wird von Phenylhydrazin sehr begierig absorbirt: es entsteht phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin. Eine ähnliche, jedoch unbeständigere Verbindung bildet sich mit schwefliger Säure als weisse, krystallinische Masse von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot SO_2$. Cyangas vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu Dicyanphenylhydrazin.

Wie die Harnstoffreste treten auch Säureradicale in die Amidgruppe des Phenylhydrazins ein, ein oder beide Wasserstoffatome ersetzend; auch der dritte Wasserstoff der stickstoffhaltigen Seitenkette scheint in einem Falle substituirt worden zu sein (6). Mit Aldehyden verbindet sich die Base unter Wasserabspaltung zu indifferenten, gut krystallisirenden Körpern und zwar im Gegensatz zu den Aminbasen so, dass je 1 Mol. in Reaction tritt. Im Allgemeinen ziemlich beständige Produkte, werden dieselben beim Erhitzen mit conc. Salzsäure alle in die Componenten gespalten. Auch mit Ketonen, Keton- und Aldehydsäuren, Chinonen etc. entstehen ähnliche Verbindungen, ebenso mit den Isonitroso- (Oximido-) Verbindungen (7); mit letzteren unter Abspaltung von Hydroxylamin, wobei die gleichen Produkte sich bilden, wie mit den jenen Nitrosoverbindungen zu Grunde liegenden Ketonen. Das Phenylhydrazin eignet sich daher als Reagens auf aldehyd- und ketonartige Körper. Man benutzt zu diesem Zwecke eine frisch bereitete Lösung von 1 Thle. reinem Phenylhydrazin-Chlorhydrat, 1·5 Thle. essigsaurem Natron und 10 Thle. Wasser; bei den unlöslichen aromatischen Aldehyden ist es manchmal gut etwas Alkohol zuzusetzen, auch etwas zu erwärmen. Mineralsäuren sind zuvor durch Soda zu neutralisiren. Die Reactionsprodukte der Methanreihe sind meist ölig, die der Benzolreihe schön krystallisirend. Auch mit Lactonen z. B. Phtalid verbindet sich das Phenylhydrazin im Gegensatze zu Hydroxylamin (Ber. 19, pag. 1706).

Die Einwirkung von Schwefel auf Phenylhydrazin findet hauptsächlich auf die stickstoffhaltige Seitenkette statt; sie beginnt bei 80° und ist bei 130° vollendet. Als Reactionsprodukte sind nachgewiesen: Stickstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Benzol, Anilin, Thiophenol, Phenylsulfid und Phenyldisulfid. Chlor und Brom wirken sehr heftig ein unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung harziger Produkte. Einfacher verläuft die Zersetzung durch Jod, welches gleichfalls die Stickstoffgruppe zerstört. Als Endprodukte entstehen Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger Körper, wahrscheinlich substituirte Aniline.

Phenylhydrazin wirkt giftig, ähnlich wie Hydroxylamin. Das salzsaure Salz bewirkt bei Anwesenheit von Sauerstoff Zersetzung des Blutes mit Hämaturie; diese Wirkung dokumentirt sich in der Bildung eines rothbraunen Farbstoffes. Die freie Base bildet aus dem Hämoglobin bei Sauerstoffabschluss Hämochromogen (8).

Bemerkenswerth ist noch, dass die meisten Salze und Derivate des Phenylhydrazins beim Reiben elektrisch werden.

Das Phenylhydrazin ist eine einsäurige Base und liefert mit Mineralsäuren und einigen organischen Säuren beständige und gut krystallisirende Salze. Solche mit 2 Mol. Säure wie beim Aethylhydrazin können nicht dargestellt werden, was den herabmindernden Einfluss des Benzolrestes auf die Basizität der Amidogruppe erkennen lässt, an welch' letzterer die Anlagerung der Säuren bei der Salzbildung ja wohl stattfindet.

Das salzsaure Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$, durch Neutralisation der Base mit Salzsäure erhalten oder durch Zersetzung des hydrazinsulfonsauren Salzes, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, glänzenden Blättchen; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es unzersetzt in derselben Form. Leicht löslich in heissem Wasser, etwas schwer in kaltem und fast unlöslich in rauchender Salzsäure. Seine wässrige Lösung reducirt Gold-, Platin-, Silber- und Quecksilbersalze in der Kälte. Conc. Salzsäure fällt es aus seiner Lösung in Wasser ziemlich vollständig.

Das schwefelsaure Phenylhydrazin, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, krystallisirt in feinen, weissen Blättchen. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen für sich oder mit conc. Schwefelsäure wird es erst in hoher Temperatur zersetzt unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Das salpetersaure Phenylhydrazin, $C_6H_5N_2H_3 \cdot HNO_3$, wird durch Neutralisation der Base mit mässig verdünnter, gut gekühlter Salpetersäure in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, welche sich in Wasser sehr leicht lösen.

Das oxalsaure Phenylhydrazin, $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2 \cdot C_2O_4H_2$, entsteht beim Neutralisiren von Oxalsäure mit einem Ueberschuss der Base in ätherischer Lösung; es krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem und fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Das pikrinsaure Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N_2H_3 \cdot OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, scheidet sich beim Zusammenbringen von Pikrinsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung sofort in feinen, gelben Nadeln ab, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Beim Kochen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erhitzen auf 100; bei höherer Temperatur verpufft es unter Feuererscheinung.

Phenylhydrazin-Derivate durch Substitution von Wasserstoffatomen im Benzolkern sind bei dem leicht oxydirbaren Hydrazin nach den gebräuchlichen Methoden direkt nicht darstellbar. Halogen-, Nitro- etc. Derivate könnten nur aus den entsprechend substituirten Anilinen gewonnen werden. Uebrigens soll durch Nitrirung von Acetphenylcitraconazid mittelst Salpeter-Schwefelsäure ein Mononitroprodukt dieser Verbindung erhalten werden, das beim Behandeln mit kohlensaurem Alkali ein Nitrophenylhydrazin liefern soll [Michael (6)]. Dagegen findet der Eintritt der Sulfogruppe in den Benzolkern des Phenylhydrazins leicht statt durch direkte Sulfurirung der Base mittelst conc. Schwefelsäure. Zur Reduction der Diazoverbindungen der Sulfonsäuren eignet sich besonders die Methode von V. Meyer; das Hydrazin scheidet sich beim Eintragen in die abgekühlte Zinnchlorürlösung entweder sofort ab oder nach dem Entzinnen beim Eindampfen.



p-Hydrazinbenzolsulfonsäure, $C_6H_7N_2 \cdot SO_3H = C_6H_4 \begin{smallmatrix} < SO_3H \; (1) \\ < NH \cdot NH_2 \; (4) \end{smallmatrix}$, kann nach verschiedenen Methoden direkt oder indirekt erhalten werden.

1. Man trägt reine, krystallisirte Diazobenzolsulfonsäure (aus Sulfanilsäure) in gut gekühlte, schwach alkalische Kalisulfitlösung, übersättigt stark mit Salzsäure und erhitzt zum Kochen, wobei sich die Hydrazinbenzolsulfonsäure krystallisirt abscheidet [E. Fischer (9)], oder dampft ein [Strecker u. Römer (10)]. Diese Diazobenzolsulfonsäure kann auch mittelst Zinnchlorür in die Hydrazinverbindung übergeführt werden [Limpricht (11)]. — 2. Direkt entsteht sie durch

Eintragen von 1 Thl. Phenylhydrazin (oder Chlorhydrat, wobei allerdings das Auftreten von Salzsäure lästig wird) in kleinen Portionen in gewöhnliche englische Schwefelsäure (5—6 Thle.) und viertelstündiges Erwärmen im Wasserbade auf 100°. Man giesst in gleiches Vol. Wasser, löst die abgeschiedene Sulfonsäure in Soda, filtrirt und fällt wieder durch Schwefelsäure [GALLINEK u. v. RICHTER (12)]. Nach denselben gewinnt man die Sulfonsäure noch einfacher durch Eintragen des bei der Reduction der Diazoverbindung mit Natriumsulfit und Zinkstaub als Zwischenprodukt auftretenden phenylhydrazinsulfonsauren Natrons ($C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$) in 6—7 Thle. concentrirter Schwefelsäure und kurzes Erhitzen auf 100°, wobei die an Stickstoff gebundene Sulfogruppe abgespalten wird, und auf das so entstehende Phenylhydrazinsulfat die Schwefelsäure ebenso wirkt, wie auf die freie Base oder deren Chlorhydrat. — 3. Durch Erhitzen von schwefelsaurem Phenylhydrazin mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160° oder von äthylschwefelsaurem Phenylhydrazin auf dieselbe Temperatur, wobei Alkohol überdestillirt, hat BIEL (13) eine Sulfonsäure erhalten, die wohl mit der nach 1. und 2. erhaltenen p-Hydrazinbenzolsulfosäure identisch sein dürfte.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in flachen, glänzenden Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das erst bei 110° entweicht und war die zuerst bekannte, wenn auch nicht als solche erkannte Hydrazinverbindung.

Das Kalisalz konnte wegen seiner Löslichkeit nicht isolirt werden.

Das Natriumsalz, $NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt über Schwefelsäure in grossen, dicken Tafeln von triklinem Habitus. Sehr leicht löslich, reagirt alkalisch, verliert das Krystallwasser fast völlig im Exsiccator.

Das Ammoniumsalz, $NH_4SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_3$, aus dem Bariumsalz mittelst Ammoniumsulfat, ist wasserfrei, krystallisirt in flachen Nadeln oder dünnen Tafeln und wird beim Eindampfen der wässrigen Lösung dissociirt.

Das Bariumsalz, $(N_2H_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in $\frac{1}{2}$ Centim. langen, vierseitigen Prismen, ist sehr leicht löslich in Wasser, reagirt schwach alkalisch und verliert sein Krystallwasser völlig erst bei 110—115°.

Das Zinksalz, $(N_2H_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Zn + 4H_2O$, aus dem Bariumsalz mittelst Zinksulfat oder der freien Säure mittelst kohlensaurem Zink dargestellt, ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, mikroskopischen Tafeln und verliert sein Krystallwasser völlig erst bei 125°.

Das Bleisalz, $(N_2H_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Pb + 2H_2O$, aus der Säure mit Hilfe von Bariumcarbonat dargestellt, krystallisirt in feinen, irisirenden Blättchen oder kleinen, rhombischen Tafeln. Beim Versetzen einer warmen Lösung des Barytsalzes mit essigsaurem Blei scheidet sich bald in feinen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln ein wasserfreies, wahrscheinlich basisches Bleisalz ab.

Nitrobenzolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{N_2H_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{6}{SO_3}H + H_2O$ (11). Glänzende, braungelbe Nadeln, schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser löslich.

Das Kalisalz, $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet in heissem Wasser leicht lösliche, hellbraune Tafeln.

Das Bariumsalz, $(C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser leicht lösliche, rubinrothe Prismen.

Das Bleisalz, $(C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb + 4H_2O$, feine, glänzende, in Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln.

Amidobenzolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{N_2H_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{6}{SO_3}H$. Durch Reduction voriger Nitrosäure mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür. Säure selbst wie die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Verbindungen mit Säuren lassen sich leichter krystallisirt erhalten.

Das salzsaure Salz, $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildet feine, weisse oder schwach bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser; Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung.

Das schwefelsaure Salz, $(C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H \cdot NH_2)_2SO_4H_2$, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt.

Das salpetersaure Salz bildet schöne, glänzende Prismen.

Die Phenylhydrazin-Derivate, in welchen Wasserstoffatome der Stickstoffgruppe ersetzt sind, bilden eine viel reichhaltigere Gruppe.

Dicyanphenylhydrazin (72), $C_6H_5 \cdot N_2H_3 \cdot (CN)_2$, wurde zuerst von E. FISCHER dargestellt. Es scheidet sich beim Einleiten von Cyangas in eine kalt gehaltene Emulsion von Phenylhydrazin und Wasser in Form von farblosen Blättchen ab; durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird es gereinigt.

Formyldicyanphenylhydrazin, $C_9H_8N_4O$, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup NH-CHO \\ \diagdown CNH \cdot CN \end{smallmatrix}$, entsteht beim Kochen von Dicyanphenylhydrazin mit starker Ameisensäure; man fällt mit Wasser und krystallisirt den gelbbraunen Niederschlag mehrmals aus Alkohol um, wodurch die Verbindung farblos wird. Schmp. 192·5—193·5°.

Beim Kochen von Dicyanphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid, Brenztraubensäure, Propionsäureanhydrid entstehen Anhydroverbindungen, die als Triazole (s. Anhang) bezeichnet wurden.

Natrium-Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NNa \cdot NH_2$ (MICHAELIS, Ber. 19, pag. 2448), bildet sich beim Auflösen von metallischem Natrium in überschüssigem Phenylhydrazin.

Darstellung. Man operirt am besten in einer aufwärts gerichteten, tubulirten Retorte, leitet einen langsamen Strom trocknen Wasserstoffgases hindurch und erwärmt anfangs gelinde bis zur eintretenden Reaction, die am Schluss nochmals unterstützt wird durch Erwärmen bis völlige Lösung eingetreten ist ($3C_6H_5 \cdot N_2H_3 + 2Na = 2C_6H_5 \cdot N_2NaH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$). Das gebildete Anilin und überschüssige Phenylhydrazin wird nun im luftverdünnten Raume aus dem Oelbade abdestillirt bei einer 200—210° nicht übersteigenden Temperatur. Das Natriumphenylhydrazin bleibt als harte, rothgelbe, durchsichtige Masse in der Retorte zurück, die vorsichtig (zur Vermeidung von Entzündungen) zerschlagen werden muss; man pulverisirt es am besten unter trocknem Aether.

Es bildet zerrieben ein intensiv gelb gefärbtes Pulver, das an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht, erst weiss wird und dann zerfliesst. Mit Wasser zerlegt es sich sofort in Phenylhydrazin und Natronhydrat. Mit Bromäthyl entsteht das unsymmetrische Aethylphenylhydrazin, mit Benzoylchlorid das Benzylphenylhydrazin.

Phenylnitrosohydrazin, $C_6H_7N_3O = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ (3), bildet sich beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in der 10fachen Wassermenge mit überschüssigem Natriumnitrit. Man filtrirt die gelbbraunen, krystallinischen Flocken rasch ab, wäscht mit Wasser, presst ab, löst in warmem Aether und fällt mit Ligroïn. Schwach gelbe Blättchen, die sich rasch besonders in verschlossenen Gefässen zersetzen. An der Luft lässt sich der Körper in fein vertheiltem Zustande mehrere Tage ohne merkliche Aenderung aufbewahren. Mit verdünnter Kalilauge geht das Nitrosamin beim Erwärmen glatt in Diazobenzolimid über unter Abspaltung von Wasser. Durch Hitze oder oxydirende Agentien wird es rasch zersetzt; Reductionsmittel liefern beträchtliche Mengen Anilin.

Phenylhydrazinsulfonsäure ist im freien Zustande noch nicht bekannt.

Ihr Kaliumsalz, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K + H_2O$ (3), wurde schon von STRECKER u. RÖMER (10) aus Diazobenzol mit saurem schwefligsaurem Kali erhalten und bildet sich hierbei durch Reduction des aus dem Sulfit mit Diazobenzol zunächst entstehenden diazobenzolsulfonsaurem Kali in gleicher Weise, wie es auch als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Phenylhydrazin nach der Methode von FISCHER auftritt. Durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit pyroschwefelsaurem Kali kann es auch dargestellt werden.

Farbloses krystallinisches Salz, das beim Erhitzen verglimmt. Es reducirt Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze und lässt sich durch Oxydation

in heisser wässriger Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd oder Kaliumbichromat in das diazobenzolsulfonsaure Salz zurückverwandeln. Mit Mineralsäuren wird beim Kochen die Sulfongruppe abgespalten (im Gegensatz zu den im Benzolkern sulfurirten Hydrazinen) und Phenylhydrazin regenerirt.

Harnstoffderivate (14). Das Phenylhydrazin zeigt bezüglich seiner Harnstoffabkömmlinge die grösste Aehnlichkeit mit den Aminbasen, besonders denen der Fettreihe; nur die Einwirkung von salpetriger Säure verläuft abweichend. Eine andere eigenthümliche Abweichung zeigen die Sulfoharnstoffe gegen Alkalien; unter dem oxydirenden Einfluss derselben geht nämlich die Hydrazingruppe über in die Azogruppe und es entstehen so intensiv gefärbte Körper, die indess keine praktische Bedeutung haben.

Phenylsemicarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet sich aus Phenylhydrazin und cyansaurem Kali. Krystallisirt aus Alkohol in rein-weissen Blättchen. Schmp. 170°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Holzgeist. Reducirt FEHLING'sche Lösung bei gelinder Wärme und giebt mit salpetriger Säure ein in farblosen Blättchen krystallisirendes Nitrosoderivat.

Aethylphenylsemicarbazid, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, entsteht aus Phenylhydrazin und Isocyansäureäther. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen, bei langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen, die bei 151° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether, fast unlöslich in Alkalien. Bei Einwirkung von Natriumnitrit entsteht

Aethylphenylnitrososemicarbazid, $C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln, die bei 86·5° schmelzen und sich beim Aufbewahren zersetzen. Beim Kochen der alkalischen Lösung zersetzt es sich in Kohlensäure, Aethylamin und Diazobenzolimid.

Phenylsulfosemicarbazid, $CS{<}^{NH \cdot NH \cdot C_6H_5}_{NH_2}$, entsteht aus Phenylhydrazin und Rhodanwasserstoff; es entsteht auch aus Diphenylsulfocarbazon beim Behandeln dieses Körpers mit Alkali und Zinkstaub in der Wärme und neben diesem Carbazon beim Erwärmen von Diphenylsulfocarbazid mit alkoholischem oder wässrigem Kali als Endprodukt des Reductionsvorganges neben Anilin. Am besten gewinnt man den Körper durch Erwärmen gleicher Theile salzsauren Phenylhydrazins und Rhodanammonium in alkoholischer Lösung.

Krystallisirt aus warmem Alkohol in schön ausgebildeten, monoklinen Prismen, die bei 200—201° schmelzen unter beginnender Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, viel leichter in heissem Alkohol. Mit verdünnten Säuren kann der Körper ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden. Starke Salzsäure aber führt ihn bei 125—130° unter Abspaltung von Ammoniak über in das

Phenylsulfocarbizin, $C_7H_6N_2S = C_6H_5 \cdot N—NH$ (N und NH über $C{=}S$ verbunden). Darstellung. 10 Grm. Phenylsulfosemicarbazid werden mit 30 Cbcm. 20proc. Salzsäure 12 Stunden lang auf 125—130° erhitzt; der Röhreninhalt scheidet das Chlorhydrat der Base ab, das aus der wässrigen Lösung durch Salzsäuregas gefällt und durch Alkali zerlegt wird.

Die freie Base krystallisirt aus Wasser in farblosen, feinen, silberglänzenden Blättchen, die bei 129° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Das Phenylsulfocarbizin unterscheidet sich von den meisten Hydrazinen durch seine auffallende Beständigkeit. Von Reductionsmitteln wird es nicht angegriffen; durch rauchende Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium wird es erst bei 200° zersetzt, wobei Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Anilin entstehen. Fast ebenso beständig ist es gegen Oxydationsmittel. Nur Uebermangansäure und Chlorkalk wirken rasch oxydirend, besonders letzteres in energischer und zum Nachweis des Carbizins charakteristischer Weise durch Abscheidung eines fast unlöslichen, dunkelrothen Niederschlages. Es ist eine secundäre Base, giebt indess keine

Nitrosoverbindung; in der Kälte scheidet sich beim Behandeln mit Natriumnitrit ein Harz ab, beim Erwärmen tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Ein Wasserstoffatom kann durch Acetyl und Aethyl ersetzt werden. Mit Säuren entstehen beständige, meist krystallisirende Salze; auch ein Silbersalz wird gebildet, während es gegen Alkalien indifferent sich zeigt.

Das Silbersalz, $C_7H_5N_2S \cdot Ag$, bildet farblose, weisse Flocken.

Das Chlorhydrat, $C_7H_6N_2S \cdot HCl$, ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in feinen, weissen Nadeln ab, die bei 240° schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

Das Platinsalz, $(C_7H_6N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, schiefen Prismen.

Das leicht lösliche Sulfat bildet meist büschelförmig vereinigte Nadeln.

Das Chromat ist in Wasser fast unlöslich; rothe Nädelchen.

Das Pikrat, feine, gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser.

Acetyl-Phenylsulfocarbizin, $C_7H_5N_2S \cdot C_2H_3O$, bildet sich beim kurzen Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, tafelförmigen Krystallen, die bei 186—187° schmelzen.

Benzoyl-Phenylsulfocarbizin entsteht beim Erwärmen der Base mit Benzoylchlorid. Farblose, bei 186° schmelzende Krystalle.

Methyl-Phenylsulfocarbizin, $C_7H_5N_2S \cdot CH_3$, bildet sich beim Erhitzen der Base mit der doppelten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° während 12 Stunden. Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, schiefen Tafeln vom Schmp. 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unzersetzt flüchtig, und wird von salpetriger Säure auch beim Kochen nicht angegriffen.

Brom-Phenylsulfocarbizin, $C_7H_5N_2SBr$, entsteht beim Bromiren der Base in stark verdünnter, kalter Chloroformlösung. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 210° schmelzen.

Diphenylsulfosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus den meisten Lösungsmitteln in feinen, farblosen, zumeist sternförmig gruppirten Prismen, die bei 177° schmelzen und beim Reiben elektrisch werden. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in Aceton, heissem Alkohol und Eisessig. Gegen Alkalien beständig; Säuren scheiden es aus der Lösung in Alkali unverändert ab. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es in die Componenten gespalten. Die heisse alkoholische Lösung reducirt Quecksilberoxyd sofort und färbt sich dabei dunkelroth, beim Erkalten ebensolche Flocken abscheidend.

Phenylcarbazinsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das

phenylcarbazinsaure Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot ON_2H_4 \cdot C_6H_5$, bildet sich aus Phenylhydrazin und Kohlensäure als rein weisse, feine, weich anzufühlende Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Von Säuren und heissem Wasser wird es zersetzt, ist überhaupt sehr unbeständig und zerfliesst an der Luft zu einem braunen Oel.

Phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot S \cdot N_2H_4 \cdot C_6H_5$, entsteht analog wie der vorige Körper und nach Analogie der primären Aminbasen der Fettreihe direkt aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff bei Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung.

Krystallisirt in feinen, sechsseitigen Tafeln oder Prismen aus Aether, löst sich schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht in warmem Aceton. Rasch erhitzt schmilzt es bei 96—97°, aber schon bei niedrigerer Temperatur wird es durch längeres Erhitzen zersetzt. Löst man das frischbereitete Salz in verdünntem Alkali, so wird auf Zusatz von Schwefelsäure die

Phenylsulfocarbazinsäure, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot SH$, abgeschieden in feinen, glänzenden Blättchen, die leicht löslich sind in Aether, Aceton, Eisessig und Alkohol, sich in diesen Lösungsmitteln aber schon ausserordentlich leicht zersetzen; unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff wird phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin zurückgebildet. Auch im trocknen Zustande erleidet die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam dieselbe Zersetzung; beim Erwärmen entsteht

Diphenylsulfocarbazid, $CS{<}^{NH \cdot NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot NH \cdot C_6H_5}$, welches man am besten erhält aus dem

trocknen Reactionsprodukt von Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff, dünngeschichtet im Oelbad auf 100—110°. Dunkle Nebenprodukte werden durch wenig absoluten Alkohol entfernt, und der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, harte, dreiseitige Prismen, die bei 130° sich grün färben und gegen 150° schmelzen. Schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, leichter in der Wärme, wobei jedoch schon mehr oder minder Zersetzung eintritt, besonders beim Kochen der Lösung in Eisessig; letztere färbt sich grün bis dunkelroth. Dieser Uebergang in einen Farbstoff erfolgt am glattesten durch Behandeln mit verdünntem Alkali bei gelindem Erwärmem; es entsteht so das

Diphenylsulfocarbazon, $C_{13}H_{12}N_4S = CS\begin{smallmatrix}\diagup NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \diagdown N = N - C_6H_5\end{smallmatrix}$, und zwar durch Umwandlung einer Hydrazingruppe in eine Azogruppe. Diesem Oxydationsvorgang läuft eine Reduction parallel, indem ein anderer Theil des Diphenylsulfocarbazids in Anilin und Phenylsulfosemicarbazid zerfällt. $2C_{13}H_{14}N_4S = C_{13}H_{12}N_4S + C_7H_9N_3S + C_6H_5\cdot NH_2$.

Zur Darstellung des Diphenylsulfocarbazon verfährt man am besten so, dass man fein zerriebenes Diphenylsulfocarbazid 10—15 Minuten mit einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali kocht, die dunkelrothe Lösung filtrirt, die mit Schwefelsäure abgeschiedenen blauschwarzen Flocken mit verdünnter Natronlauge auszieht und aus letzterer das Sulfocarbazon wieder mit Schwefelsäure abscheidet.

Das Diphenylsulfocarbazon wird aus seiner Lösung in Chloroform durch Alkohol in blauschwarzen, mikroskopisch feinen Nadeln abgeschieden. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Chloroform zeigt Dichroïsmus und ist in dickeren Schichten dunkelroth, in dünneren lebhaft grün, so dass seine Bildung als Reagens auf Phenylhydrazin dienen kann. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe in der Kälte unverändert, beim Erhitzen damit wird er zerstört. In Chloroformlösung mit Brom behandelt, entstehen gut krystallisirende Bromsubstitutionsprodukte mit prachtvoll metallischem Flächenreflex.

Das Diphenylsulfocarbazon besitzt ausgesprochen den Charakter einer Säure; seine Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser und dunkelroth gefärbt.

Das Zinksalz, $2C_{13}H_{12}N_4S\cdot ZnO$ oder $(C_{13}H_{11}N_4S)_2Zn + H_2O$, ist besonders bemerkenswerth. Es entsteht auf Zusatz einer alkalischen Zinklösung zu einer ebensolchen des Carbazons, wobei die Farbe aus dunkelroth in dunkelviolett übergeht und fällt beim Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure in rothen Flocken aus. Es bildet sich auch in einer mittelst Zinkstaub reducirten alkalischen Lösung des Sulfocarbazons beim Stehen an der Luft, wobei die farblose Lösung rasch rothviolett wird. Aus der Lösung in Chloroform scheidet sich das Salz in feinen, prismatischen Krystallen ab, welche dem Fuchsin täuschend ähnlich sehen. In Wasser ist es ganz unlöslich; in verdünnten Alkalien löst es sich offenbar unter Bildung eines Doppelsalzes.

Auch mit Quecksilber, Silber und Blei entstehen solche unlösliche Salze. Das Silbersalz ist braunviolett und unlöslich in Alkali und Chloroform, die Quecksilberverbindung ist rothbraun und löst sich in Chloroform, und das gleichfalls rothbraune Bleisalz löst sich in heissem Alkali mit rother Farbe.

Durch Reduction des Diphenylsulfocarbazons mit Zinkstaub in der Kälte wird das Diphenylsulfocarbazid regenerirt, in der Wärme entsteht unter Spaltung neben Anilin das Phenylsulfosemicarbazid. Durch Oxydation wird auch die zweite Hydrazingruppe in die Azogruppe übergeführt, und es entsteht das

Diphenylsulfocarbodiazon, $CS\begin{smallmatrix}\diagup N=N-C_6H_5 \\ \diagdown N=N-C_6H_5\end{smallmatrix}$, welches sich am besten bildet durch Behandeln der Lösung des Carbazons in alkoholischem Kali mit Mangansuperoxydhydrat auf dem Wasserbade. Beim Erkalten des hellrothen Filtrates scheidet sich die Verbindung in kleinen, rothen Nadeln ab.

Leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Alkalien, besitzt also keine sauren Eigenschaften mehr. Beim Erhitzen verpufft es ohne zu schmelzen.

Hydrazide.

Amidartige Derivate entstehen bei Substitution der Wasserstoffatome in der stickstoffhaltigen Seitenkette durch Säureradicale mittelst Säure-Chloriden, -Anhydriden, -Estern, -Amiden oder am einfachsten mittelst der Säuren selbst. Aehnlich den Säureamiden können diese Hydrazide mehr oder minder glatt in ihre Componenten gespalten werden, am besten durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure; durch Oxydation mit Quecksilberoxyd können Diazoverbindungen erhalten werden. In concentrirter Schwefelsäure gelöst geben sie mit oxydirenden Agentien, wie Eisenchlorid, salpetriger Säure, chromsaurem Kali etc. eine stark rothe bis blauviolette Färbung.

Formylphenylhydrazid (15), $C_7H_8N_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot H$, entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Molecülen Phenylhydrazin und Formamid auf 130° im Oelbade. Die Ammoniakentwicklung ist in wenigen Minuten zu Ende und die Reactionsmasse erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzp. 145°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leichter löst es sich in heissem Wasser und in Aether, sehr leicht in heissem Alkohol. FEHLING'sche Lösung wird beim Erwärmen unter Gasentwicklung reducirt. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht ein explosiver Körper, wahrscheinlich Formyldiazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot CO \cdot H$.

Acetylphenylhydrazid, $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, bildet sich beim Vermischen von 1 Mol. Essigsäureanhydrid und 2 Mol. Phenylhydrazin unter Erwärmung oder beim mehrstündigen Kochen der Base mit dem dreifachen Gewicht Eisessig [FISCHER (16)], ebenso leicht beim Erhitzen molekularer Mengen Acetamid und Phenylhydrazin auf ca. 150°, wobei lebhaft Ammoniak entweicht [JUST (15)].

Sechsseitige, häufig tafelförmig ausgebildete feine Prismen von lebhaftem Seidenglanze; Schmelzp. 128·5°. Es destillirt grösstentheils unzersetzt, ist in kaltem Wasser und Aether schwer löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform. Kochen mit conc. Säuren spaltet in Phenylhydrazin und Essigsäure. Seine wässrige Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung bei gelindem Erwärmen; durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroformlösung entsteht wahrscheinlich Acetyldiazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot CO \cdot CH_3$. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es in eine syrupartige Masse verwandelt, welche vielleicht ein Diacetylderivat enthält.

Monobenzoylphenylhydrazid, $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5N_2H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Darstellung bringt man am besten zu einer gekühlten Lösung der Base (2 Mol.) in der fünffachen Menge Aether allmählich 1 Mol. Benzoylchlorid [FISCHER (16)] oder man erhitzt Benzamid mit Phenylhydrazin auf 100—120° (JUST).

Farblose, feine Prismen, die bei 168° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen sich zersetzen. Es ist schwer löslich in heissem Wasser und Aether, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform und wird auch von verdünnter warmer Kalilauge leicht gelöst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Längeres Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr spaltet völlig in Benzoesäure und Phenylhydrazin. Mit Quecksilberoxyd entsteht eine sehr unbeständige Verbindung, die wahrscheinlich Benzoyldiazobenzol, $C_6H_5N = N \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist.

Methyl-Monobenzoylphenylhydrazid (59), $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5 \cdot N\begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$.

Man löst die berechnete Menge metallischen Natriums in einer Auflösung von Monobenzoylphenylhydrazin in der doppelten Menge Methylalkohol, giebt zu der erkalteten Flüssigkeit das nöthige Jodmethyl, schliesst in eine Röhre ein, erhitzt nach mehrstündigem Stehen ½ Stunde im Wasserbade und krystallisirt das Reactionsprodukt aus Alkohol um.

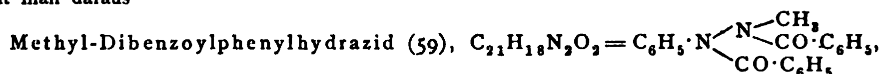
Feine, weisse Nädelchen, Schmp. 153°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und concentrirter Salzsäure, schwer in Aether, kaum löslich in Wasser und Alkalien. Die salzsaure Lösung wird durch salpetrige Säure intensiv roth gefärbt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° wird es gespalten in Benzoësäure und unsymmetrisches Methylphenylhydrazin.

Dibenzoylphenylhydrazid (16), $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N_2H(CO \cdot C_6H_5)_2$, entsteht aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid, noch besser durch Erhitzen von trocknem, phenylhydrazinsulfonsaurem Kali mit Benzoylchlorid.

Feine, weisse Prismen, die bei 177—178° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol; auch verdünnte Alkalien lösen in der Hitze bedeutende Mengen unverändert auf. Ueber seinen Schmelzp. erhitzt, zersetzt es sich, wobei Benzoesäure, Benzaldehyd, Benzanilid und harzartige, verkohlende Substanz sich bilden. Die alkoholische Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung; conc. Salzsäure spaltet bei 100° in Benzoesäure und Phenylhydrazin.

Das Dibenzoylphenylhydrazid ist eine Säure und löst sich in wässrigen Alkalien auf. Sein

Natronsalz, $C_{20}H_{15}N_2O_2Na$, entsteht beim Lösen der berechneten Menge Natrium in der alkoholischen Lösung von Dibenzoylphenylhydrazin. Glänzende Blättchen, leicht löslich in Methylalkohol und Wasser, schwerer in kaltem Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Jodmethyl erhält man daraus


Methyl-Dibenzoylphenylhydrazid (59), $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N{<}^{N{<}^{CH_3}_{CO \cdot C_6H_5}}_{CO \cdot C_6H_5}$,

das aus concentrirter Lösung in Chloroform auf Zusatz von Alkohol bei längerem Stehen in blendend weissen, gut ausgebildeten, weichen Krystallen sich abscheidet, die bei 145° schmelzen.

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, warmem Benzol und heissem Alkohol, gern übersättigte Lösungen bildend. In Ligroïn, Wasser, Alkalien und concentrirter Salzsäure ist es unlöslich; Aether nimmt ziemlich leicht auf. Beim Erhitzen mit concentrirtester Salzsäure auf 70° entsteht Benzoësäure und wenig Hydrazophenylmethyl, dessen Menge bei höherer Temperatur sich noch mehr verringert; zweckmässiger ist Destillation mit Kalk.

Amidobenzoylphenylhydrazid, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Ber. 19, pag. 824 R.), entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Amidobenzoesäure mit Phenylhydrazin auf 160—170° während 1 Stunde. Man wäscht mit Sodalösung und krystallisirt aus Alkohol. Gelbe Blättchen; Schmp. 151°.

Phenylessigsäure-Phenylhydrazid (60), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus Alhohol in rein weissen, flachen Nadeln; Schmp. 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

Oxalsäure-Monophenylhydrazidäthylester (60), $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Oxalsäureester mit Phenylhydrazin bis zum beginnenden Sieden. Quadratcentimeter grosse Blätter; Schmp. 119°.

Oxalyldiphenylhydrazid (16), $C_{14}H_{14}N_4O_2 = (C_6H_5 \cdot N_2H_2)_2(CO)_2$, bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Oxaläther mit 2 Mol. Phenylhydrazin auf 110°.

Krystalle aus Alkohol, die bei 260° anfangen zu erweichen und bei 277—78° schmelzen; bei höherer Temperatur destillirt es grösstentheils unzersetzt. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich; conc. Schwefelsäure löst in der

Kälte unverändert und mit rothvioletter Farbe und zerstört es beim Kochen gänzlich.

Succinylphenylhydrazid (19), $C_6H_5 \cdot N_2H{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_4$, entsteht beim Erhitzen gleicher Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin. Krystallisirt in Blättchen vom Schmp. 156°.

Aepfelsäurediphenylhydrazid (60), $C_{16}H_{18}N_4O_3 = (C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO)_2 \cdot C_2H_3OH$. Silberglänzende Blättchen aus Alkohol; Schmp. 213°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Wasser.

Weinsäure-Diphenylhydrazid (60), $C_{16}H_{18}N_4O_4 = (C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO)_2 \cdot (CH \cdot OH)_2$. Glänzende Blättchen aus Alkohol oder Eisessig; Schmp. 226°.

Schleimsäurediphenylhydrazid (60), $C_{18}H_{22}N_4O_6 = (C_6H_5 \cdot N_2H_2CO) \cdot C_4H_4(OH)_4$. Krystallisirt aus Phenylhydrazin in schönen, weissen Blättchen; in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Schmp. 238—240°.

Phenylbenzolsulfazid, $C_{12}H_{12}N_2O_2S = C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (16), scheidet sich in feinen, weissen Nadeln ab beim Vermischen einer ätherischen oder alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid. Es entsteht auch durch Reduction des Benzolsulfodiazobenzols (Ber. 10, pag. 1531) und aus Benzolsulfinsäure und Phenylhydrazin-Chlorhydrat (Ber. 18, pag. 893).

Farblose Nadeln, die bei 146° unter Gasentwicklung schmelzen, ziemlich leicht löslich sind in heissem Alkohol, schwer in Aether, etwas leichter in heissem Chloroform und Benzol. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht die Diazoverbindung, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Mit Natrium in absolutem Alkohol bildet sich die Verbindung $C_6H_5 \cdot N_2HNa \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

Pikrylphenylhydrazid, Trinitrohydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (16), entsteht analog dem Pikramid durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.) und gehört eigentlich in die Reihe der Hydrazoverbindungen.

Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, dunkelrothen Blättchen, aus heissem Eisessig oder Aceton, worin es leichter löslich, scheidet es sich in dunkelrothen, kurzen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen ab, die bei 181° unter Gasentwicklung schmelzen, bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffen. Durch Reductionsmittel entsteht Anilin und eine nicht weiter untersuchte aromatische Base, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung wird Trinitroazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ gebildet.

Wie Pikrylchlorid wirkt auch Dinitrochlorbenzol und es scheint die Reaction allgemein zur Darstellung substituirter Hydrazobenzole zu führen, wenn an Stelle von Pikrylchlorid solche halogensubstituirte aromatische Kohlenwasserstoffe in Anwendung kommen, die ausserdem noch saure Gruppen (NO_2, SO_3H) im Benzolkern enthalten. Auch nitrirte oder sulfurirte Amidobenzole scheinen so zu wirken, wie o-Nitranilin, o-Nitro-p-Toluidin, Sulfanilsäure, m-Amidobenzoësäure etc. (Just) (17).

Phtalylphenylhydrazid, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HN_2 = C \\ O{<}\quad{>}C_6H_4 \\ CO \end{matrix}$, entsteht aus Phenylhydrazin mit Phtalylchlorid in ätherischer Lösung (Pickel) (18), durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (19) oder durch Erhitzen mit Phtalimid auf ca. 120° (15).

Farblose Nadeln aus Alkohol die bei 178—179° schmelzen. Ziemlich leicht

löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in warmer verd. Natronlauge, wird es durch kochende Kalilauge in Phenylhydrazin und Phtalsäure gespalten.

Phtalsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_5NH \cdot \begin{matrix} NH \cdot CO \\ COOH \end{matrix} > C_6H_4$, entsteht durch Lösen der vorigen Verbindung in warmer verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Glänzende, weisse Blättchen; Schmp. 163°.

Ein isomeres Phtalylphenylhydrazid, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot CO \\ \vert \\ HN \cdot CO \end{matrix} > C_6H_4$ (?), erhielt Pellizzari (Ber. 19, pag. 824 R) aus Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin in gelb gefärbten Krystallen; Schmp. 210°.

Citraconacetylphenylhydrazid, Acetphenylcitraconazid (6), $C_6H_5N_2 \begin{matrix} < CO \cdot CH_3 \\ < \left(\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_3H_4 \right) \end{matrix}$, soll durch Kochen einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin in Citraconsäure und Behandlung der schönen gelben Verbindung mit Acetylchlorid erhalten werden. Schmelzp. 94°.

Condensationsprodukte

von Phenylhydrazin mit Aldehyden und Zuckerarten, Ketonen, Aldehyd- u. Ketonsäuren, Chinonen und Oxynitrilen (Cyanhydrinen). Die Aldehyd- und Ketonderivate oxydiren sich fast alle leicht an der Luft und zerfliessen allmählich zu dunklen Oelen. Durch reduzirende Agentien tritt Spaltung ein in Anilin und Amidoderivate, und scheint sich am besten zu bewähren die Reduction in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam und Eisessig (Tafel, Ber. 19, pag. 1924 u. 2414). Die Phenylhydrazinderivate der einfachen Aldehyde und Ketone liefern so die den letzteren entsprechenden Amine.

Das Verhalten der Ketonsäuren zum Phenylhydrazin richtet sich nach der Stellung des Carbonyls zum Carboxyl. Während z. B. die α-Ketonsäuren sich leicht mit der Base verbinden, auch bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren, wird durch letztere bei andern Ketonsäuren die Vereinigung gehemmt, erfolgt indess leicht in essigsaurer Lösung.

Aldehyd-Condensationsprodukte (20).

Aethyliden-Phenylhydrazin, $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CH_3$, entsteht beim Eintragen von Acetaldehyd in die ätherische Lösung der Base. Man dampft ab, versetzt den öligen Rückstand mit Wasser, wodurch er allmählich krystallinisch wird, und krystallisirt nochmals aus Ligroïn um.

Leicht löslich in Alkohol und Aether, zerfliesst an der Luft langsam zu einer rothbraunen Flüssigkeit und wird schon beim Kochen mit Wasser gespalten.

Propyliden-Phenylhydrazid (61), $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, entsteht beim allmählichen Versetzen von 10 Thln. Phenylhydrazin mit 6 Thln. Propylaldehyd. Gelbes Oel, das bei 205° unter 180 Millim. Druck siedet und in seinen Eigenschaften dem vorigen ähnlich ist. Beim Schmelzen mit Chlorzink liefert es Scatol.

Benzyliden-Phenylhydrazid, $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Benzaldehyd unter heftiger Reaction, die bei grösseren Mengen durch Zusatz von Alkohol gemindert werden muss.

Gut ausgebildete prismatische Krystalle aus Alkohol, die bei 152·5° schmelzen und unzersetzt destilliren. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich

in Aether. Beim Liegen an der Luft färbt es sich rosa; reducirt FEHLING'sche Lösung auch in der Wärme nicht.

Nitrobenzyliden-Phenylhydrazid, $N_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Die drei isomeren Nitrobenzaldehyde vereinigen sich ebenfalls leicht mit Phenylhydrazin zu prachtvoll roth gefärbten krystallisirten Verbindungen. Die Orthoverbindung schmilzt bei 153°, die Metaverbindung bei 121° und die Paraverbindung bei 155°.

Phenylfurfurazid, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_5H_4O$, aus äquiv. Mengen von Furfurol und Phenylhydrazin; die gelb gefärbte Krystallmasse löst man direct in Aether, trocknet mit Chlorcalcium und fällt mit Ligroïn.

Farblose oder schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 97—98° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Diphenylhydrazin-Glyoxal, $(C_6H_5 \cdot N_2H)_2 \cdot C_2H_2$, in Wasser, Alkalien und stark verd. Säuren fast unlöslich. Feine, zu Rosetten vereinigte Nadeln oder Blättchen aus Alkohol, schmilzt bei 169—170° und zersetzt sich bei hoher Temperatur. Entsteht auch aus Phenylhydrazin und Trichlormilchsäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat (21).

Das Chorhydrat, $(C_6H_5 \cdot N_2H)_2 \cdot C_2H_2 \cdot HCl$, bildet rothgelbe Kryställchen, die bei 155—156° schmelzen; zerfällt schon durch Wasser in die Componenten.

Das Sulfat ist ein rothgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag.

Phenylhydrazin-Salicylaldehyd bildet farblose, feine Nadeln aus Alkohol; Schmelzp. 142—143°.

Phenylhydrazin-Zimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, schwachgelben Nadeln oder Platten, die bei 168° schmelzen.

Phenylhydrazin-Monobromzimmtaldehyd (62), $C_6H_5 \cdot CBr = CH - CH \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, entsteht aus Monobromzimmtaldehyd und der Base in schwach angesäuerter alkoholischer Lösung oder auch in essigsaurer Lösung.

Breite, glänzende, gelbe Blätter, die sich an der Luft rasch bräunen; färbt sich bei 120° dunkel und schmilzt bei 128—130°.

Phenylhydrazin-α-Nitrobromzimmtaldehyd (62), $C_6H_5(NO_2) \cdot CBr = CH - CH \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Schön rubinrother Körper, schwer löslich in Alkohol, leichter in heisser Essigsäure; schmilzt bei 154° unter Zersetzung.

Phenylhydrazin-β-Nitrobromzimmtaldehyd (62) bildet grosse, goldgelbe, durchsichtige Blättchen; Schmp. 134°.

Glucoferulaaldehyd-Phenylhydrazid, $C_6H_3(CH = CH - \overset{1}{C}H = N_2H \cdot C_6H_5)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5)$ (TIEMANN, Ber. 18, pag. 3483), scheidet sich als gelatinöse, weisse Masse ab beim Mengen wässriger Lösungen äquivalenter Mengen von Glucoferulaaldehyd mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat. Man reinigt durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser.

Schrumpft beim Trocknen zu einer braunen Masse zusammen; zerrieben ist dieselbe ein gelbes Pulver, leicht löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Aether und Wasser; Schmp. 212°.

Mit Oenanthol, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Cuminol etc. entstehen ähnliche Verbindungen. Auch alle Zuckerarten (22), welche Aldehydnatur zeigen, geben mit Phenylhydrazin in Wasser schwer lösliche Condensationsprodukte; ihre Bildung erfolgt am besten auf dem Wasserbade.

Phenylglucosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Dextrose wie Lävulose (auch Traubenzucker des

Handels und Invertzucker) scheiden beim Erhitzen mit 2 Thln. Phenylhydrazin-Chlorhydrat, 3 Thln. essigsaurem Natron und 20 Thln. Wasser auf dem Wasserbade das Condensationsprodukt in feinen, gelben Nadeln ab.

Es ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol; aus der alkoholischen Lösung scheidet Wasser es in feinen Nadeln ab, die bei 204—205° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen. Gegen wässrige Alkalien indifferent, wird es von starker Salz- oder Schwefelsäure beim Erwärmen zerstört; es reducirt FEHLING'sche Lösung sehr energisch. Rohrzucker reagirt erst nach der Inversion und giebt dann ebenfalls Phenylglucosazon. Bei Reduction mit Zinkstaub und Eisessig geht das Phenylglucosazon über in Isoglucosamin (E. FISCHER, Ber. 19, pag. 1920), und kommt man so zu Ammoniakderivaten der Zuckerarten.

Phenylgalactosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Galactose verbindet sich mit Phenylhydrazin unter denselben Bedingungen wie Dextrose. Das Produkt ist dem vorigen sehr ähnlich und krystallisirt gleichfalls in feinen, gelben Nadeln, die bei 182° ohne Gasentwicklung schmelzen.

Phenyllactosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, aus Milchzucker und Phenylhydrazin wie die vorigen. Von dem Glucosazon unterscheidet es sich durch viel grössere Löslichkeit in heissem Wasser; es krystallisirt erst beim Abkühlen in feinen, gelben Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Phenylmaltosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, mit dem vorigen isomer, entsteht ebenso wie jenes aus Maltose; äusserst feine Nadeln, die bei 190—191° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Sorbin giebt ein ähnliches Produkt, das bei 164° schmilzt. Inosit und Trehalose verhalten sich indifferent gegen Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin und Ketone (23).

Aceton-Phenylhydrazid (24), $C_6H_5\cdot N_2H\cdot C(CH_3)_2$, aus Phenylhydrazin mit überschüssigem Aceton. Man nimmt mit Aether auf, trocknet mit kohlensaurem Kali und destillirt im Vacuum. Es siedet bei 165° (91 Millim.) und reducirt EEHLING'sche Lösung nicht.

Methyläthylketon-Phenylhydrazin (61), Oel; liefert mit Chlorzink Dimethylindol.

Methylpropylketon-Phenylhydrazin (61), Oel; siedet unter 100 Millim. Druck bei 205—208° und geht beim Behandeln mit Chlorzink über in Methyläthylindol.

Diphenylhydrazinacetonylaceton,

$$\begin{array}{ccccc} CH_3\cdot C & - CH_2 - & CH_2 - & C\cdot CH_3 \\ \| & & & \| \\ C_6H_5\cdot N_2H & & & N_2H\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(PAAL, Ber. 18, pag. 60), entsteht bei kurzem Erhitzen von Acetonylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin oder aus dem Doppelketon und essigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in reinem Zustande als fast weisse, glänzende Blätter vom Schmp. 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Mit Mineralsäuren tritt Zersetzung ein, wie denn der Körper überhaupt sehr unbeständig ist und an der Luft allmählich verharzt.

Acetophenon-Phenylhydrazid, $C_6H_5\cdot N_2H\cdot C{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$, entsteht aus Acetophenon und einem geringen Ueberschuss der Base beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Es bildet sich auch, wenn die beiden Componenten in conc. alkoholischer Lösung 24 Stunden in Berührung bleiben; auch aus Methylphenylacetoxim und Phenylhydrazin unter Abspaltung von Hydroxylamin (7).

Feine, weisse Nadeln oder Blättchen; Schmelzp. 105°. Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser und kaltem Alkohol. Verwandelt sich bei längerem Stehen an der Luft in eine dunkelbraune Flüssigkeit.

Bromacetophenon und Phenylhydrazin verbinden sich in alkoholischer

Lösung unter Austritt von Wasser und Bromwasserstoff zu einem Körper, $C_{14}H_{12}N_2$, der in gelben glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 137° schmelzen. Er hat wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_2H_2 . C_6H_5$, so dass also die drei Wasserstoffatome der stickstoffhaltigen Seitenkette im Phenylhydrazin substituirt sind (25).

Benzophenon-Phenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C(C_6H_5)_2$, bildet sich beim Erhitzen von Benzophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung; auch mit Diphenylacetoxim entsteht es unter Abspaltung von Hydroxylamin (7).

Farblose, glänzende Nadeln, die bei 137° schmelzeu. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol.

Benzylidenaceton-Phenylhydrazid (23), $C_6H_5 \cdot N_2H : C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, krystallisirt aus kochendem Alkohol beim Erkalten in feinen, gelben, prismatischen Blättchen, die bei 157° schmelzen.

o-Nitrobenzoylaceton-Phenylhydrazid (26), $\begin{matrix} NO_2C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot N_2H \end{matrix} \gtrless C - CH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown N_2H \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Beim Erwärmen von o-Nitrobenzoylaceton mit Phenylhydrazin vereinigen sich 2 Mol. des letzteren mit 2 Mol. des ersteren unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Das Condensationsprodukt krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 120°. Nach FISCHER und BÜLOW (Ber. 18, pag. 2136) ist der Körper wahrscheinlich identisch mit o-Nitro-Methyldiphenylpyrazol.

Acetophenonaceton-Phenylhydrazid (27), $C_{17}H_{18}N_2O$, entsteht aus Phenylhydrazin und Acetophenonaceton in ätherischer Lösung. Wohlausgebildete, weisse, prismatische Krystalle, die bei 105° schmelzen. Leicht löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Sehr unbeständiger Körper, der schon nach eintägigem Stehen zum grossen Theil in Harz verwandelt ist.

Sein Anhydrid scheint der Körper $C_{17}H_{16}N_2$ zu sein, welcher aus Acetophenonaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht (PAAL, Ber. 17, pag. 914). Aeusserst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Gelbe, glänzende Nädelchen. Schmp. 154—155°.

Benzoïn-Phenylhydrazid, $C_{20}H_{22}N_2O$, bildet sich beim längeren Erhitzen von Benzoïn mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Ligroïn schwer löslich, unlöslich in Wasser.

Desoxybenzoïn-Phenylhydrazid (61) entsteht beim Erhitzen von Phenylhydrazin (12 Thle.) mit Desoxybenzoïn (10 Thle.) auf dem Wasserbade während 20 Stunden. Schwach gelblich gefärbte Blättchen, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Die Chlorzinkschmelze liefert Diphenylindol.

Benzilmonophenylhydrazid (60), $C_6H_5 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzil mit 1 Mol. Phenylhydrazin. Grosse, gelbe Spiesse aus Alkohol. Schmelzpunkt 128—129°.

Benzil-Phenylhydrazid (18), $C_{26}H_{22}N_4$, beim Erwärmen von Benzil mit überschüssigem Phenylhydrazin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung. Feine Nadeln, die bei 225° schmelzen. Leicht löslich in heissem Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aether. Mit conc. Schwefelsäure wird es dunkel violett gefärbt.

Isatin-Phenylhydrazid (25), $C_{14}H_{11}N_3$, bildet feine gelbrothe Nadeln aus heissem Alkohol; Schmp. 210—211°.

Camphophenylhydrazid (BALBIANO, Ber. 18, pag. 663 R.) entsteht beim Erhitzen von alkoholischer Campherlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wässriger Lösung. Oel, das unter 170 Millim. Druck bei 234—243° siedet und bei — 15° noch nicht erstarrt.

Phenylhydrazin und Aldehyd- und Keton-Säuren (28).

Phenylhydrazin-Glyoxylsäure (28), $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CO_2H$, scheidet sich aus der wässrigen oder schwach sauren Lösung von Glyoxylsäure auf Zusatz von Phenylhydrazin oder aus der schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung von glyoxylsaurem Kalk auf Zusatz einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in feinen, gelben Nädelchen ab.

Krystallisirt aus Wasser in kurzen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen, aus Aethylacetat in kleinen, gelben, harten Krystallaggregaten, die sich gegen 130° braun färben und bei 137° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Beim vorsichtigen Reduciren mittelst Natriumamalgam geht sie über in die

Phenylhydrazidoessigsäure, $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, die in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und aus der heissen Lösung in prachtvollen, weissen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 157° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Benzol, Aceton und Aethylacetat, leicht löslich in verdünnten Säuren; auch aus heissem Wasser krystallisirt sie. Sie oxydirt sich ungemein rasch, reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte und wird schon in der Kälte durch ammoniakalische Kupferlösung in Phenylhydrazinglyoxylsäure zurückverwandelt.

Phenylhydrazin-Brenztraubensäure (28), $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, bildet sich beim vorsichtigen Zusammenbringen von Brenztraubensäure und dem Hydrazin, beide in ätherischer Lösung und unter guter Kühlung, in fast quantitativer Menge als schwach gelbes Krystallpulver.

Krystallisirt aus Alkohol in harten, schwach gelben Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 169° schmelzen. Sehr schwer löslich in Aether, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Alkohol und Alkali. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt findet Abspaltung von Kohlensäure statt und entsteht Aethyliden-Phenylhydrazin. Beim Kochen mit starken Säuren entstehen harzartige Produkte.

Der Aethylester, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C{<}^{CH_3}_{CO_2C_2H_5}$, wird erhalten durch 3—4 stündiges Kochen der Säure mit 10proc. alkoholischer Schwefelsäure. Krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 116—117° und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform.

Phenylhydrazidopropionsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, entsteht durch Reduction der vorigen mittelst Natriumamalgam; nebenbei tritt Anilin auf. Weisse, feine Nadeln beim Krystallisiren aus Alkohol; Schmp. 152—153° unter Gasentwicklung. Oxydationsmittel greifen sehr leicht an, alkalische Kupferlösung regenerirt Phenylhydrazin-Brenztraubensäure.

Phenylhydrazin-Mesoxalsäure (28), $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C(CO_2H)_2$, wird als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Versetzen einer wässrigen oder schwach sauren Lösung von Mesoxalsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln, die beim Umkrystallisiren geringe Zersetzung erleiden und daher nicht constant zwischen 158—164° schmelzen unter lebhaftem Aufschäumen. Sie kann aus Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Aethylacetat krystallisirt werden. In Aether ist sie schon in der Kälte sehr leicht löslich, wenig in Chloroform, gar nicht in Petroläther.

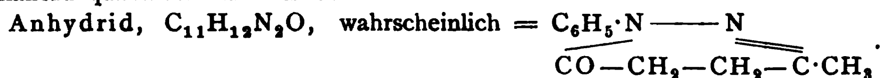
Phenylhydrazin-Phenylglyoxylsäure (28), $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5\cdot N_2H\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CO_2H}$, bildet sich am besten beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phenylglyoxylsäure in verdünnter salzsaurer Lösung.

Krystallisirt aus Eisessig in schönen, gelben, gut ausgebildeten Nadeln, die bei 153° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Färbt sich dunkel bei längerem Kochen mit Eisessig. In kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Leicht löslich in Aether und Alkohol; in alkoholischer Lösung tritt beim Kochen Zersetzung ein. Die Säure reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht und geht beim Erhitzen auf 165° über in Benzylidenphenylhydrazin unter Abspaltung von Kohlensäure. Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung reducirt liefert sie Anilin, Phenylamidoessigsäure und die

Phenylhydrazidophenylessigsäure, $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5\cdot N_2H_2\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CO_2H}$, welche durch ihre leichte Löslichkeit in Aethylacetat leicht von der Phenylamidoessigsäure getrennt werden kann.

Krystallinisch, farblos, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sehr veränderlich; schmilzt bei 158° unter Gasentwicklung. Schon beim Kochen mit Essigsäure wird sie zersetzt; sie reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung sehr energisch in der Kälte und wird durch ammoniakalische Kupferlösung zum grossen Theil in Phenylhydrazin-Phenylglyoxylsäure zurückverwandelt. Wie die Phenylhydrazidoessigsäure und die Phenylhydrazidopropionsäure ist sie als Hydrazoverbindung aufzufassen.

Phenylhydrazin-Lävulinsäure (61), $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N = C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2\cdot CH_2\cdot COOH}$. Man löst die Base in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Essigsäure und fügt die äquivalente Menge Lävulinsäure in Wasser gelöst zu. Die ölig sich abscheidende Verbindung erstarrt bald und krystallisirt aus Benzol in farblosen, schön ausgebildeten Prismen; Schmp. 108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, schwer in Wasser; an der Luft zerfliesst sie allmählich. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird Phenylhydrazin regenerirt; beim Erhitzen im Oelbad auf 170—175° geht sie nahezu quantitativ über in ihr



Anhydrid, $C_{11}H_{12}N_2O$, wahrscheinlich $= \begin{matrix} C_6H_5\cdot N & \text{——} & N \\ CO-CH_2-CH_2- & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Dasselbe geht bei der Destillation des dunkelbraunen Rückstandes zwischen 320 und 350° als rasch erstarrendes Oel über, das bei 340—350° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter schwacher Zersetzung siedet. Prächtig ausgebildete, farblose, tafelförmige Krystalle aus Alkohol; Schmp. 106—107°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Aether; Alkohol und Benzol lösen es leicht in der Hitze, ziemlich schwer in der Kälte. Beim Kochen mit Alkali geht es unter Aufnahme von Wasser wieder in die Phenylhydrazinlävulinsäure über.

Der Aethylester der Phenylhydrazinlävulinsäure scheidet sich sofort in Krystallen ab, wenn man 4 Thle. Phenylhydrazin in 5 Thln. Aether gelöst mit 5 Thln. Lävulinsäureäthylester versetzt. Schmp. 110°. Geht beim Schmelzen mit Chlorzink über in den Methylindolessigsäureester.

Phenylhydrazin-Phenyllävulinsäure (29), $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5\cdot N_2H\cdot C \overset{CH_3}{=\!=} CH_2\cdot CH<^{C_6H_5}_{CO_2H}$, entsteht durch Kochen der alkoholischen Lösung von Phenyllävulinsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin und Fällen mit Wasser.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 140° schmelzen. Am Lichte färbt sich die Verbindung dunkelbraun und wird zähflüssig.

Phenylhydrazin-Phenylacetbernsteinsäureäther, $C_{22}H_{26}N_2O_2 = C_6H_5\cdot N_2H\cdot C \overset{CH_3}{=\!=} CH \overset{CO_2C_2H_5}{=\!=} CH<^{C_6H_5}_{CO_2C_2H_5}$, fällt beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit essigsaurem Phenylhydrazin in glänzenden, dünnen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 149° schmelzen.

Phenylhydrazin-Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure (30), $C_{18}H_{16}N_2O_2$, scheidet sich auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu einer heissen, wässrigen Lösung von dehydroacetophenonacetoncarbonsaurem Natron in kleinen, schwach gelbgefärbten Nädelchen ab, die sehr unbeständig sind und schon beim Umkrystallisiren sich zersetzen.

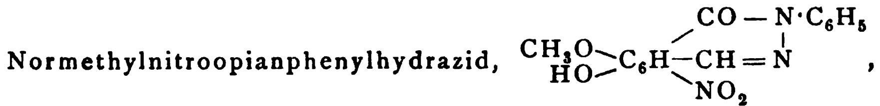
Phenylhydrazin-p-Aldehydophenoxyessigsäure (Ber. 19, pag. 3045), $C_6H_4\cdot(\overset{1}{CH}=N_2H\cdot C_6H_5)\cdot(OCH_2\cdot \overset{4}{C}OOH)$, entsteht beim Zusammenbringen einer warmen, wässrigen Lösung der Aldehydsäure mit einer, mit Natriumacetat versetzten Lösung von Phenylhydrazin-Chlorhydrat in Form feiner, gelbweisser, schwer löslicher Nadeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt schmelzen diese bei 159°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heissem.

Phenylhydrazin-m-Aldehydophenoxyessigsäure, $C_6H_4(\overset{1}{CH}\cdot N_2H\cdot C_6H_5)\cdot(OCH_2\cdot \overset{3}{C}OOH)$, ebenso dargestellt aus der m-Aldehydsäure, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln; Schmp. 140°.

Opianylphenylhydrazid (63), $C_{16}H_{14}N_2O_3 = (OCH_3)_2\cdot C_6H_2<^{CO-N\cdot C_6H_5}_{CH=N}$, bildet sich, wenn zu Opiansäure (1 Mol.) in möglichst wenig heissem Wasser gelöst eine heisse, wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (je 1 Mol.) zugesetzt wird, als gelbliches, beim Abkühlen erstarrendes Oel. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmp. 175°. Zeigt schwach basischen Charakter.

Nitroopiansäurephenylhydrazin, $C_{16}H_{15}N_3O_6 = (OCH_3)_2\cdot(NO_2)\cdot C_6H\cdot(CO_2H)\cdot(CH\cdot N_2H\cdot C_6H_5)$, entsteht in gleicher Weise wie die vorige Verbindung. Prachtvoll carminrothe Nadeln; Schmp. 184°. Zeigt noch saure Natur und löst sich in kalten Alkalien, Ammon und Barytwasser. In heissen Lösungsmitteln geht sie schon zum Theil, vollständig beim Erhitzen mit Eisessig oder concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser über in

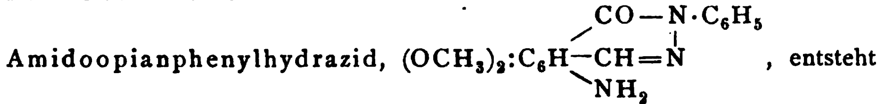
Nitroopianylphenylhydrazid, $C_{16}H_{13}N_3O_5$. Schöne, seideglänzende, gelbe Nadeln; Schmp. 173°. Unlöslich in Alkalien, unverändert löslich in concentrirter Salzsäure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht durch Verseifung des der Carbonylgruppe benachbarten Oxymethyls das



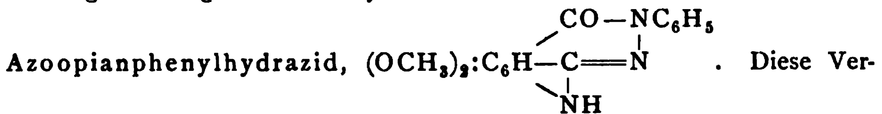
Normethylnitroopianphenylhydrazid, $\frac{CH_3O}{HO}>C_6H\begin{cases}CO-N\cdot C_6H_5\\CH=N\\NO_2\end{cases}$, welches sich auch bildet aus Normethylnitroopiansäure und Phenylhydrazin.

Glitzernde, gelbe, rhombische Blättchen aus Eisessig auf Zusatz von Alkohol. Schmp. 191°.

Das Kalisalz ist ein carminrothes Pulver.



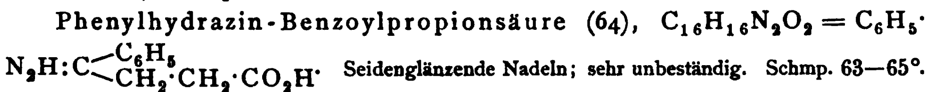
Amidoopianphenylhydrazid, $(OCH_3)_2:C_6H\begin{cases}CO-N\cdot C_6H_5\\CH=N\\NH_2\end{cases}$, entsteht durch Reduction des Nitroopianphenylhydrazids mit Zinn und rauchender Salzsäure. Feine Nädelchen; Schmp. 137—143°. Unbeständig; färbt sich an der Luft leicht grün und geht durch Oxydation zum Theil über in



Azoopianphenylhydrazid, $(OCH_3)_2:C_6H\begin{cases}CO-NC_6H_5\\C=N\\NH\end{cases}$. Diese Verbindung entsteht auch aus Azopiansäure und Phenylhydrazin, jedoch schwieriger als die entsprechenden Verbindungen der Opian- und Nitroopiansäure und erst beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Azoopiansäure mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat.

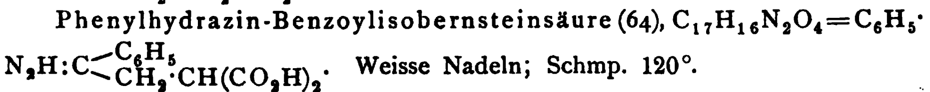
Kleine, honiggelbe, glasglänzende, sehr flächenreiche Krystalle aus Alkohol oder Benzol; Schmp. 222°.

Phenylhydrazin-Benzoylpropionsäure (64), $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5\cdot$



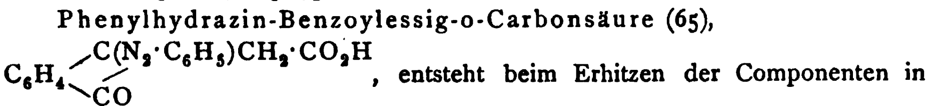
$N_2H:C<^{C_6H_5}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$. Seidenglänzende Nadeln; sehr unbeständig. Schmp. 63—65°.

Phenylhydrazin-Benzoylisobernsteinsäure (64), $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_6H_5\cdot$



$N_2H:C<^{C_6H_5}_{CH_2\cdot CH(CO_2H)_2}$. Weisse Nadeln; Schmp. 120°.

Phenylhydrazin-Benzoylessig-o-Carbonsäure (65),



$C_6H_4<^{C(N_2\cdot C_6H_5)CH_2\cdot CO_2H}_{CO}$, entsteht beim Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Essigsäure. Man fällt mit Wasser und extrahirt die Verbindung durch Erwärmen mit Natronlauge; ungelöst bleibt die dabei als Nebenprodukt durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Benzoylessig-o-Carbonsäure entstandene Hydrazinverbindung der Acetophenon-o-Carbonsäure.

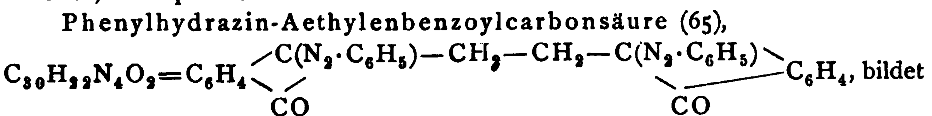
Das Calciumsalz, $C_{16}H_{11}N_2O_3Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, aus der Säure mittelst Kalkhydrat dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in verfilzten Nadeln.

Das Bariumsalz fällt als krystallinisches Pulver beim Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol.

Silbersalz amorph.

Phenylhydrazin-Acetophenon-o-Carbonsäure, $C_{15}H_{12}N_2O$ (s. die vorige). Grosse Tafeln aus absolutem Alkohol, kleine Prismen aus verdünntem Alkohol; Schmp. 102°.

Phenylhydrazin-Aethylenbenzoylcarbonsäure (65),



$C_{30}H_{22}N_4O_2 = C_6H_4<^{C(N_2\cdot C_6H_5)-CH_2-CH_2-C(N_2\cdot C_6H_5)}_{CO\qquad\qquad\qquad CO}>C_6H_4$, bildet sich beim Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung. Wenig löslich

in Alkohol; krystallisirt aus Essigsäure in kurzen Prismen, die bei 236—237° schmelzen.

Phenylhydrazin-β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure (65), $C_{17}H_{14}N_2O_3$

$$= C_6H_4 \begin{matrix} C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \diagup \quad \searrow \\ \searrow \quad \nearrow \\ CO \end{matrix} N_2\cdot C_6H_5$$

, entsteht beim Erwärmen der Componenten in essigsaurer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 210° schmelzen.

Bariumsalz, kleine Blättchen, die schwer löslich in Wasser.

Das Calciumsalz, $C_{17}H_{13}N_2O_3\cdot Ca + \frac{1}{2}H_2O$ (?), löst sich in viel Wasser; Nadelaggregate.

Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich.

Phenylhydrazin-o-Benzoylbenzoesäure (65),

$$C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_4 \begin{matrix} C-C_6H_5 \\ \diagup \quad \searrow \\ \searrow \quad \nearrow \\ CO \end{matrix} N_2\cdot C_6H_5.$$

Kleine Nadeln aus Essigsäure; Schmelzpunkt 180—182°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Phenylhydrazin-Acetessigester (Phenylizinacetessigester) (55),

$$C_{12}H_{16}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N-NH \\ \searrow \swarrow \\ CH_3\cdot C-CH_2-CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

, aus Phenylhydrazin und Acetessigester. Gelbrothes Oel; Mineralsäuren spalten ihn in die Componenten. Sehr unbeständig; geht durch Austritt von Alkohol über in Oxymethylchinizin (s. Chinizine).

Phenylizin-Acetbernsteinsäureester (55), $C_{16}H_{22}N_2O_4$, entsteht aus Phenylhydrazin und der doppelten Menge Acetbernsteinsäureester. Schmilzt, aus Ligroïn krystallisirt, bei 80°.

Phenylizin-Diacetbernsteinsäureester, $C_{18}H_{24}N_2O_5$, bildet sich neben Dimethyloxychinizin beim Erhitzen gleicher Mengen Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester im Oelbade auf 180° und wird der Reactionsmasse durch Auskochen mit Alkohol entzogen. Krystallisirt aus Ligroïn in grossen, schön ausgebildeten Krystallen; Schmp. 91°.

Diphenylizin-Diacetbernsteinsäureester, $C_{24}H_{30}N_4O_4$, entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Theile der Componenten auf dem Wasserbade. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren.

Phenylizin-Succinylobernsteinsäureester (55), $C_{18}H_{22}N_2O_5$, bildet verfilzte Nadeln; Schmp. 159—160°.

Diphenylizin-Succinylobernsteinsäureester, $C_{24}H_{28}N_4O_4$, entsteht neben Dichinizinohydrobenzol und Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Aeq. Phenylhydrazin mit 1 Aeq. Succinylobernsteinsäureester in Toluol unter Zusatz von etwas Eisessig. Durch Auskochen mit Alkali getrennt, stellt es ein gelbes, krystallinisches Pulver dar, das sich in Säure mit prachtvoll carminrother Farbe löst und bei 205—206° schmilzt.

Phenylhydrazin-Phtalylacetessigester (66),

$$C_{20}H_{18}N_2O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} C = C - C - CH_3 \\ \diagup \quad \searrow \quad | \quad \| \\ \searrow \quad \nearrow O \quad CO_2\cdot C_2H_5 \quad N_2H\cdot C_6H_5 \\ CO \end{matrix}$$

, entsteht beim vorsichtigen Zusammenbringen der Componenten unter starker Erwärmung oder wenn man eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin mit den berechneten Mengen von Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natron zusammenbringt und erwärmt.

Stets bildet sich daneben, besonders bei zu starker Erwärmung, das Phtalylphenylhydrazid vom Schmp. 179° (s. pag. 189). Durchsichtige, derbe, tafelförmige Krystalle mit rhombischen Flächen. Schmp. 236—238°. Schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leichter in absolutem Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazin-Benzylacetessigester-o-Carbonsäure, $C_{20}H_{22}N_2O_4$ $= C_6H_4 \begin{cases} CH_2 - CH - C \cdot CH_3 \\ COOH \quad CO_2 \cdot C_2H_5 \quad N_2H \cdot C_6H_5 \end{cases}$ (66). Schwach gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 235°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol. Beim Liegen an der Luft, schneller auf dem Wasserbade zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von Alkohol in einen Körper $C_{18}H_{16}N_2O_3$, der in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus Eisessig in derben Kryställchen sich abscheidet, die bei 228—229° schmelzen; vielleicht den Chinizinen zuzuzählen.

Phenylhydrazin und Oxynitrile (Cyanhydrine) (31).

α-Phenylhydrazidopropionsäure, $C_6H_5 \cdot N \overset{NH_2}{=\!=} CH \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$, isomer mit dem durch Reduction von Phenylhydrazin-Brenztraubensäure entstehenden Körper. Man digerirt Acetaldehydcyanhydrin mit der berechneten Menge Phenylhydrazin 4 Stunden auf dem Wasserbade, nimmt das abgeschiedene, rothe Oel in Aether auf, übergiesst die nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden harten, röthlichen Krystalle von Phenylhydrazidopropionitril mit rauchender Salzsäure, worin sie sich allmählich lösen und fällt nach mehrtägigem Stehen mit Ammoniak. Es scheidet sich ein braunes, bald erstarrendes Oel ab von Phenylhydrazidopropionamid, das aus Wasser umkrystallisirt und nach längerem Kochen mit Natronlauge am Rückflusskühler beim Neutralisiren mit Salzsäure die Phenylhydrazidopropionsäure als gelbe Krystallmasse abscheidet, die mittelst des Calciumsalzes gereinigt wird.

Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, die bei 187° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn; auch Salzsäure löst beim Kochen. Die heisse, wässrige Lösung röthet Lackmus.

Das Bariumsalz und Zinksalz krystallisiren; das Calciumsalz bildet Flocken.

α-Phenylhydrazidopropionitril, $C_6H_5 \cdot N \overset{NH_2}{=\!=} CH \begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}$. Harte Krystalle. Schmp. 58°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn und fast unlöslich in Wasser. Alkalien scheiden das Nitril aus der Lösung in Säuren unverändert ab.

α-Phenylhydrazidopropionamid, $C_6H_5 \cdot N \overset{NH_2}{=\!=} CH \begin{matrix} CH_3 \\ CONH_2 \end{matrix}$. Harte, weisse Krystalle vom Schmp. 124°, schwer löslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform, etwas leichter in Aether, leicht in Alkohol und heissem Wasser.

α-Phenylhydrazidopropionsäure-Aethyläther,

$C_6H_5 \cdot N \overset{NH_2}{=\!=} CH \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, entsteht durch Auflösen des Nitrils in absolutem Alkohol und Sättigen mit Salzsäuregas. Der gelbe Krystallbrei ist ein Chlorhydrat, dessen wässrige Lösung mit Ammoniak ein bald erstarrendes Oel absetzt, aus dessen alkoholischer Lösung mittelst Wasser der Aether in weissen, wolligen Krystallen gefällt wird.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, etwas schwerer in Aether, fast unlöslich in Wasser. Schmp. 116°. Die Spaltung beim Kochen seiner sauren Lösung (sowie der des Amids) mit Zinn in Ammoniak und α-Anilidopropionsäure beweisst, dass die α-Phenylhydrazidopropionsäure ein unsymmetrisches Hydrazinderivat ist im Gegensatz zu ihrem Isomeren aus Phenylhydrazin-Brenztraubensäure (s. pag. 194).

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung und Waschen mit Aether-Alkohol ein weisses Pulver.

α-Phenylhydrazido-Isobuttersäurenitril (31), $C_{10}H_{13}N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{N_2H_2\cdot C_6H_5}$. Man erhitzt Phenylhydrazin mit überschüssigem Acetoncyanhydrin 4 Stunden auf dem Wasserbade, nimmt in Aether auf und krystallisirt nach dem Verdunsten desselben aus Ligroin.

Weisse Nadeln, die bei 70° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

α-Phenylhydrazido-Isobuttersäureanhydrid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}\!\!>\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{C_6H_5}$, durch vorsichtiges Lösen der vorigen Verbindung in kalter, concentrirter Schwefelsäure und gelindes Erwärmen während ganz kurzer Zeit auf dem Wasserbade.

Weisse Krystalle aus Ligroin; Schmp. 175°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Die Lösung in Natronlauge enthält wohl die Säure; Säuren scheiden indess wieder das Anhydrid ab.

α-Phenylhydrazido-Isobuttersäureimid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{(N_2H_2\cdot C_6H_5)}\text{———}NH\text{———}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{(C_6H_5\cdot N_2H_2)}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$, entsteht als Zwischenprodukt beim Uebergang des Nitrils in das Esoanhydrid und wird erhalten durch Sättigen einer Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas, Eindampfen, Filtriren von dem abgeschiedenen Salmiak nach dem Erkalten, Abdampfen der alkoholischen Mutterlaugen und Zerlegen des zurückbleibenden Chlorhydrates mit Ammoniak. Die Base wird durch Lösen in Ligroin und Fällen mit Aether gereinigt.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Aeusserst leicht löslich in Säuren. Schmp. 117°. Beim Kochen mit Natronlauge geht es unter Ammoniakentwicklung in das Esoanhydrid über. Mit Zinn und Salzsäure etwa 8 Stunden gekocht, entsteht Ammoniak und α-Anilidoisobuttersäure.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen.

Phenylhydrazin und Chinone (32).

α-Naphtochinonphenylhydrazid ist identisch mit Benzolazo-α-Naphtol (Ber. 17, pag. 3026).

β-Naphtochinon-Phenylhydrazid, $C_{16}H_{12}N_2O$, bildet sich aus β-Naphtochinon in Alkohol oder Eisessig auf Zusatz einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin.

Prachtvolle, lange, tiefrothe Nadeln von röthlich-goldigem Metallglanze, die bei 138° schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Oxynaphtochinon-Phenylhydrazid (32), $C_{10}H_5(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N_2H\cdot C_6H_5}$. 8 Thle.

Oxynaphtochinon werden in 50 Thln. Alkohol gelöst, in der Kälte mit einer Lösung von 5 Thln. Phenylhydrazin in 20 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen mit Wasser gefällt. Man reinigt durch das in Natronlauge schwer lösliche Natronsalz.

Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, glänzenden Nadeln; leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und heisser Essigsäure. Schmp. 230°. Gegen Basen zeigt es das Verhalten einer Oxyverbindung; es bildet gut krystallisirende Salze, Acetyl- und Aethylverbindungen.

Die Alkalisalze sind rothe oder gelbrothe, krystallinische Niederschläge, die aus Alkohol in feinen, goldgelben Nadeln krystallisiren.

Das Bariumsalz, $C_{10}H_5(OBa\frac{1}{2})O \cdot N_2H \cdot C_6H_5 + 5H_2O$, erhält man durch Fällen einer Lösung des Hydrazids in Ammoniak mit Chlorbarium und Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser. Breite, gelbbraun-goldglänzende, durchsichtige Blätter oder lange, rothe, flache Nadeln. Die erste Form geht meist in die zweite über; bei Verlust des Krystallwassers wird das Salz fast schwarz, ohne seinen Glanz zu verlieren.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_5(OCa\frac{1}{2})O \cdot N_2H \cdot C_6H_5 + 2H_2O$, wie das Bariumsalz dargestellt, krystallisirt aus viel heissem Wasser in feinen, gelbrothen Nädelchen, die beim Liegen braun werden.

Das Silbersalz bildet einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen sofort schwärzt. Die Salze anderer Schwermetalle sind gelbrothe oder rothe Niederschläge.

Acetyl-oxynaphtochinonphenylhydrazid, $C_{10}H_5(O \cdot C_2H_3O)\overset{O}{N_2}H \cdot C_6H_5$, entsteht durch Kochen des Hydrazins mit Essigsäureanhydrid. Lange, rothe, glänzende Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 178—179°.

Methyl-Oxynaphtochinonphenylhydrazid, $C_{10}H_5(O \cdot CH_3)\overset{O}{N_2}H \cdot C_6H_5$, kleine, rothe Nadeln aus Alkohol oder Eisessig, die bei 174—175° schmelzen und

Aethyl-oxynaphtochinonphenylhydrazid, $C_{10}H_5(O \cdot C_2H_5)\overset{O}{N_2}H \cdot C_6H_5$, gelbrothe, bei 172—173° schmelzende Nadeln, bilden sich leicht beim Erhitzen der Alkalisalze in alkoholischer Lösung mit Bromalkyl, beim Kochen des Hydrazins mit Alkohol und Schwefelsäure (4:1) und ferner auch beim Erhitzen desselben mit Alkohol und Jodalkyl.

Benzyliden-Oxynaphtochinonphenylhydrazid, $[C_{10}H_5(OH)ON_2 \cdot C_6H_5]_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd verbindet sich 1 Mol. des letzteren mit 2 Mol. des ersteren unter Wasseraustritt zu einer tiefrothen, krystallinischen Verbindung, die in den gew. Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und mit Basen gut charakterisirte, in Wasser lösliche Salze giebt.

Die Alkalisalze fallen aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in kleinen, gelbrothen Nadeln aus.

Monobrom-oxynaphtochinonphenylhydrazid entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. in Schwefelkohlenstoff vertheiltes Hydrazid.

Krystallisirt aus heissem Eisessig in grossen, schönen, dunkelrothen Nadeln, die bei 196—198° unter Aufschäumen schmelzen; schwer löslich in Alkohol. Es bildet mit Basen Salze.

Phenanthrenchinon-Phenylhydrazid, $C_{20}H_{14}N_2O$. Schöne, glänzende, hellrothe Nadeln oder Blättchen, die bei 165° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heisser Essigsäure.

Phenylhydrazin und Imidoäther. Azidine (33). Wie mit den Cyanhydrinen tritt das Phenylhydrazin auch mit den ähnlich constituirten Imidoäthern

in Reaction; unter Austritt von Alkohol oder Alkohol und Ammoniak entstehen secundäre Hydrazinderivate symmetrischer Struktur, die also den Hydrazoverbindungen zuzuzählen sind und »Azidine« benannt wurden nach Analogie der Amidine, die ja aus salzsauren Imidoäthern resp. Imidchloriden mit primären Aminbasen entstehen. Erst einige wenige hierher gehörige Körper sind untersucht; allen scheint eine intensiv rothe Färbung eigenthümlich zu sein, wenigstens wird diese ihre Farbe durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid nicht intensiver.

Methenyldiphenylazidin (21), $C_{13}H_{14}N_4 = CH\begin{matrix}\nearrow N_2H\cdot C_6H_5 \\ \searrow N_2H_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Man löst salzsauren Formimidäther in absolutem Alkohol, setzt etwas mehr als die äquivalente Menge Phenylhydrazin zu, wobei unter Erwärmung ein reichlicher Niederschlag entsteht, und lässt mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der nun gebildete körnige Niederschlag enthält neben Salmiak gelbe Blättchen, deren Trennung durch Filtriren, Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther bewirkt wird. Zur Reinigung krystallisirt man mehrmals aus Alkohol.

Blättchen, schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmp. 185°. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen färben die Blättchen sich intensiv roth.

Aethenylphenylazidin-Chlorhydrat (21), $C_8H_{11}N_3\cdot HCl = CH_3\cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N_2H_2\cdot C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl$, entsteht in gleicher Weise wie die vorige Verbindung bei Anwendung von Acetimidoäther. Nach mehrwöchentlichem Stehen sind auf dem kleinkörnigen Niederschlag grosse Drusen von langen, durchsichtigen, farblosen Prismen zu sehen, die in Aether und Benzol unlöslich sind, dagegen leicht sich in Alkohol lösen und daraus in der Wärme mit $\frac{1}{2}$ Mol., in der Kälte mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser krystallisiren.

Benzenyldiphenylazidin, $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\nearrow N_2H\cdot C_6H_5 \\ \searrow N_2H_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

Man setzt eine Lösung von Phenylhydrazin (2 Mol.) in absolutem Alkohol zu einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Benzimidoäther (1 Mol.). Nach 24stündigem Stehen, wobei reichliche Salmiakausscheidung stattfindet, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde und filtrirt warm die allmählich intensiv roth gewordene Flüssigkeit. Die aus dem Filtrat beim Abkühlen sich abscheidenden langen, tief rothgefärbten Nadelbüschel werden zur Trennung von Salmiak in Benzol aufgenommen, letzteres verjagt und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt.

Dunkelrothe Nadeln, die sich beim Trocknen innig verfilzen und nach dem Trocknen stark elektrisch sind, goldgelben Metallglanz besitzen und bei ca. 170° schmelzen.

Tolylhydrazine.

o-Tolylhydrazin (34), $\overset{1}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{2}{N_2}H_3$, wird genau nach denselben Verfahren gewonnen wie das Phenylhydrazin. Die Methoden von Fischer und Meyer geben gleiche Resultate; bei letzterer wird ein in schönen Prismen krystallisirendes Zinnsalz erhalten.

Die reine Base bildet weisse, stark glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 59°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin. An der Luft wird sie langsam zu einem braunen Oel oxydirt. Mit Mineralsäuren bildet sie beständige und schön krystallisirende Salze.

Das salzsaure Salz, $C_7H_7\cdot N_2H_3\cdot HCl + H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in concentrirter Salzsäure; es krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln (Bösler) oder in farblosen, vierseitigen Tafeln (Gallinek und v. Richter) und verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Das salpetersaure Salz krystallisirt wasserfrei in feinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Die concentrirte alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

o-tolylhydrazinsulfonsaures Natron, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_2 \cdot SO_3Na$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf o-Diazotoluol, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen oder Blättchen.

Substitutionsprodukte durch Ersetzung von Wasserstoffatomen des Benzolkerns:

o-Hydrazintoluolsulfonsäure, $\overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{N_2}H_3 \cdot \overset{(5?)}{SO_3}H$, bildet sich beim Eintragen der vorigen Verbindung oder der freien Hydrazinbase in conc. Schwefelsäure und kurzem Erwärmen. Man giesst das Reactionsprodukt in Wasser, führt die als Krystallpulver abgeschiedene Sulfonsäure mittelst Bariumcarbonat in das Barytsalz über, das in charakteristischen, filzigen Nadeln krystallisirt. (Die Mutterlaugen scheinen das Bariumsalz einer isomeren Sulfonsäure zu enthalten.)

Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten, dünnen Nadeln und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Ihre Lösung reducirt Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Ferrisalze.

Salze. Das Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3 \cdot Na + 3\frac{1}{2}H_2O$, aus dem Bariumsalz mittelst Natriumcarbonat dargestellt, bildet perlmutterglänzende, biegsame Krystallblättchen; leicht löslich mit alkalischer Reaction.

Das Ammoniumsalz krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in grossen, sechsseitigen Tafeln.

Das Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$, entsteht durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat und scheidet sich aus heiss filtrirter, concentrirter Lösung in feinen, filzigen, seideglänzenden Nadeln ab, die nach dem Absaugen eine glanzlose, filzige Masse bilden. Reagirt alkalisch, löst sich in 10 Thln. Wasser und erleidet schon bei 100° Zersetzung.

Das Calciumsalz bildet dünne Blättchen.

Das Zinksalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Zn + 3H_2O$, aus dem Bariumsalz mittelst Zinksulfat dargestellt, bildet kleine, weisse Wärzchen, die aus sehr feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen; schwer löslich in Wasser.

Das Bleisalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Pb + 6H_2O$, aus reiner Sulfosäure mittelst Bleicarbonat gewonnen; krystallisirt in 2—3 Millim. grossen, glasglänzenden, rhombischen Tafeln. Schwer löslich in Wasser, verwittert rasch über Schwefelsäure.

Das basische Bleisalz, $3(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Pb + 2Pb(OH)_2$, scheidet sich aus der mit Bleiacetat versetzten Lösung des Bariumsalzes in büschelförmig gruppirten Nadeln ab und ist in Wasser schwer löslich.

o-Hydrazintoluol-p-Sulfonsäure (35), $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N_2}H_3 \cdot \overset{4}{SO_3}H$, scheidet sich beim Eintragen der betreffenden Diazoverbindung in Zinnchlorürlösung ab. Lange, sternförmig gruppirte Nadeln, die beim Liegen an der Luft etwas gelblich werden. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, kaum in Alkohol. Die Salze sind leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Das Kalisalz, $C_7H_6 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3K + 2H_2O$, bildet flache, hellrothe, zerfliessliche Prismen.

Bariumsalz, $(C_7H_6 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Ba$, hellgelbes, krystallinisches Pulver.

p-Tolylhydrazin (36), $\overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N_2}H_3$, aus Diazo-p-Toluol mittelst Natriumsulfit und Lösen des erhaltenen Rohproduktes in Aether. Die Base scheidet sich in feinen, weissen Blättchen daraus ab.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser. Schmp. 61°; es siedet zwischen 240—244° unter geringer Zersetzung. Aus nicht zu verdünnter ätherischer Lösung erhält man gut ausgebildete, rhombische, tafelartige Krystalle,

Substitutionsprodukte:

p-Hydrazintoluol-m-Sulfonsäure, $C_6H_3\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{4}{N_2}H_3\cdot\overset{3}{SO_3}H$ (11), wird erhalten durch Eintragen der entsprechenden Diazoverbindung in Zinnchlorür; die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einer weissen Krystallmasse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Feine, fleischfarbene Prismen; mit Eisenchlorid tritt schon in der Kälte lebhafte Stickstoffentwicklung ein.

Das Kaliumsalz sowie das Bariumsalz krystallisiren in sehr leicht löslichen Tafeln oder Warzen.

p-Hydrazintoluol-Disulfonsäure, $C_6H_2\cdot CH_3\cdot N_2H_3\cdot(SO_3H)_2$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in Warzen, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

Das saure Bariumsalz, $(C_6H_2\cdot CH_3\cdot N_2H_3\cdot SO_3H\cdot SO_3)_2Ba + 2\cdot5H_2O$, entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit Bariumacetat; der so erhaltene Niederschlag krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen, aus harten Tafeln bestehenden Drusen.

Das neutrale Bariumsalz bildet leicht lösliche, weisse Warzen.

p-Hydrazinnitrotoluolsulfonsäure (11), $C_6H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{2}{N}O_2\cdot\overset{4}{N_2}H_3\cdot\overset{5}{SO_3}H$, scheidet sich beim Eintragen der Diazoverbindung in Zinnchlorür als hellgelbes, amorphes Pulver ab. Krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in schwach gelbgefärbten Tafeln; durch langes Kochen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein.

Bariumsalz, $(C_7H_5\cdot NO_2\cdot N_2H_3\cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$, lange, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen.

p-Tolylhydrazin-Acetessigester (55), $C_{13}H_{18}N_2O_2$, bildet sich beim Mischen gleicher Moleküle der Componenten. Krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in schön ausgebildeten Krystallen; Schmp. 91—93°.

Pseudocumylhydrazin, $(CH_3)_3\equiv C_6H_2\cdot NH\cdot NH_2$ (67), scheidet sich als Chlorhydrat in gelblichen Nadeln ab auf Zusatz von starker Salzsäure zu der kochenden, wässrigen Lösung von pseudocumylhydrazinsulfonsaurem Natron. Aus der Lösung dieses Chlorhydrates fällt Natronlauge die Base krystallinisch; aus Aether krystallisirt dieselbe in farblosen Nadeln. Schmp. 120°. In Wasser und Alkalien unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform; verharzt sehr leicht.

Das pseudocumylhydrazinsulfonsaure Natron, $(CH_3)_3\equiv C_6H_2\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, entsteht aus diazopseudocumolsulfonsaurem Natron durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

Weisse, glänzende, naphtalinartige Blättchen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser.

Das Bariumsalz ist leicht löslich in Wasser; Nadeln.

Pseudocumylizin-Acetessigester (67),

$$\begin{array}{c}(CH_3)_3\equiv C_6H_2\cdot N-NH \\ \diagdown\;\diagup \\ CH_3\cdot C\cdot CH_2-CO\cdot OC_2H_5\end{array}$$

, aus dem Hydrazin und einem geringen Ueberschuss von Acetessigester. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln, aus Aether in derben, wohlausgebildeten Prismen; Schmelzpunkt 77—78°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Sehr unbeständig; verharzt sehr bald selbst in geschlossenen Gefässen.

Naphtylhydrazine (37) werden am besten nach der Methode von MEYER mittelst Zinnchlorür dargestellt.

α-Naphtylhydrazin, $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot NH_2$.

Darstellung. 50 Grm. α-Naphtylamin werden mit der gleichen Menge starker Salzsäure sehr fein zerrieben, dann mit 400 Grm. Salzsäure (1·10 spec. Gew.) in eine Flasche gespült,

stark abgekühlt, langsam unter Schütteln die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt und die filtrirte, dunkelbraune Lösung des Diazochlorids sofort in eine kalte, salzsaure Lösung von 250 Grm. krystallisirtem Zinnchlorür unter Umrühren eingetragen; zum Schluss erwärmt man auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazin nahezu vollständig als salzsaures Salz ab, das mit Natronlauge zerlegt, die Base als schwach gefärbten, krystallinischen Niederschlag liefert, der zuerst aus Alkohol, dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Allzulanges Kochen zersetzt merklich. Farblos erhält man die Base durch Destillation im luftleeren Raum; bei 20 Millim. Druck destillirt sie bei 203° fast unzersetzt, während das Destillat farblos krystallinisch erstarrt.

Die Base scheidet sich aus Alkohol in feinen Blättchen, aus Benzol in derberen, flächenreichen Krystallen ab. Schmp. 116—117°; bei der Destillation unter Luftdruck zersetzt sie sich grösstentheils, färbt sich auch in Folge von Oxydation an der Luft bald gelb, später braun. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol; in kaltem Wasser ist sie sehr wenig und auch in heissem ziemlich schwer löslich. Mit Mineralsäuren bildet sie beständige, wasserlösliche Salze.

In seinen Reactionen zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit Phenylhydrazin. FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze werden schon in der Kälte reducirt. Es verbindet sich leicht mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden, Schwefelkohlenstoff und Senföl, ebenso liefert es mit salpetriger Säure einen Körper, ähnlich dem Diazobenzolimid, wahrscheinlich Diazonaphtalinimid.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in feinen, langgestreckten Tafeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure.

Das neutrale Sulfat ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden Blättchen.

Das Nitrat; feine Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser.

Das Oxalat scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn man Base und Säure in alkoholischer Lösung zusammenbringt.

Das Acetat ist gegen Wasser unbeständig, Natriumacetat fällt also die Base aus der Lösung ihrer Salze.

Aceton-α-Naphtylhydrazin, $C_{10}H_7 \cdot N_2H \cdot C(CH_3)_2$, entsteht auf Zusatz von Aceton zu der wässrigen Lösung der Salze des Naphtylhydrazin. Farblose Krystalle aus Ligroïn; Schmp. 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, nahezu unlöslich in Wasser. Es wird an der Luft oxydirt, bald braun und zerfliesst. Alkalische Kupferlösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt.

α-Naphtylhydrazin-Brenztraubensäure, $C_{10}H_7 \cdot N_2H \cdot C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, aus Brenztraubensäure und der wässrigen Lösung der Base. Feine, schwach gelbe, glänzende und meist sternförmige Nadeln. Leicht löslich in Alkohol; Schmp. 159°.

β-Naphtylhydrazin (37), $C_{10}H_{10}N_2$, wird wie die α-Verbindung dargestellt; Schmp. 124—125°. Destillirt selbst bei 25 Millim. nur theilweise unzersetzt. Leichter löslich in Wasser als die α-Verbindung.

Farblose, glänzende Blättchen aus Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Aether. An der Luft oxydirt es sich viel langsamer als die α-Verbindung.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln.

Das Sulfat krystallisirt ebenso und ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

Das Nitrat bildet feine, lange Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

Das Acetat ist unbeständig gegen Wasser, das Oxalat krystallinisch.

Aethyliden-β-Naphtylhydrazin (68), $C_{10}H_7 \cdot N_2H = C{<}^{CH_3}_{H}$.

Man versetzt 3 Thle. fein zerriebene Base mit 2 Thln. Acetaldehyd. Röthliche oder fast farblose und dann meist dreieckig-tafelförmige Krystalle. Schmp. 128—129°. Sehr schwer

löslich in Ligroïn und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Färbt sich an der Luft gelb bis braun.

Aceton-β-Naphtylhydrazin (68), $C_{10}H_7 \cdot N_2H = C(CH_3)_2$, krystallisirt aus heissem Ligroïn in schön ausgebildeten, hellgelb gefärbten Prismen. Schmp. 65·5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Aceton. Zerfliesst an der Luft ausserordentlich rasch zu einem braunen Oel.

β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure (37), $C_{10}H_7 \cdot N_2H = C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$. Man löst das Hydrazin in der 6fachen Menge heissen Alkohols und setzt etwas mehr als die berechnete Menge Brenztraubensäure zu. Das Condensationsprodukt krystallisirt beim Abkühlen in gelben Nadeln aus; schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 166°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Der Aethylester entsteht leicht beim Kochen mit Alkohol (10 Thle.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.). Feine, gelbe Nadeln; Schmp. 131°.

Hydrazine von Phenol und Anisol (38). Schon die Amidophenole sind gegen oxydirende Agentien weit empfindlicher als Anilin; die Hydrazine von Phenol sind noch unbeständiger als die Amidoverbindungen und können, soweit die Untersuchungen reichen, nur in ihren beständigeren Anisolen isolirt werden.

o-Hydrazinphenolsulfonsäure ist nicht als solche bekannt, sondern nur in ihrem Kaliumsalz, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{2}{N}_2H_2 \cdot SO_3K$.

5 Grm. reines diazophenolsulfonsaures Kali werden in Wasser und etwas Essigsäure gelöst und Zinkstaub zugefügt. Nach beendeter Reaction wird filtrirt, entzinkt mit Schwefelwasserstoff, zur Vermeidung von Oxydation im Schwefelwasserstoffstrom abgesaugt und im Vacuum abgedampft bis zur beginnenden Krystallisation.

Weisse Blättchen durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether, die sich indess sehr rasch röthen. Leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung ist noch unbeständiger als das trockne Salz.

p-Hydrazinphenolsulfonsäure ist gleichfalls nur als Kaliumsalz, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{4}{N}_2H_2 \cdot SO_3K$, bekannt, welches leicht entsteht durch Reduction des p-diazophenolsulfonsauren Kalis mittelst Zinkstaub und Essigsäure.

Weisse Schuppen, viel beständiger als die vorige Verbindung.

o-Hydrazinanisol (38), $\overset{1}{C}H_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{N}_2H_3$. Man erwärmt o-hydrazinanisolsulfonsaures Natron gelinde mit rauchender Salzsäure, schüttelt nach dem Erkalten mit concentrirter Natronlauge, zieht das abgeschiedene braune Oel mit Aether aus, verjagt letzteren, trocknet den Rückstand mit kohlensaurem Kali und destillirt, wobei der grösste Theil bei 240° übergeht. Zur völligen Reinigung krystallisirt man das Chlorhydrat mehrmals um und scheidet daraus die Base wieder ab.

Krystallisirt aus niedrigsiedendem Ligroïn in langen, weissen Nadeln, die sich an der Luft rasch bräunen und bei längerem Stehen völlig zersetzen. Schmp. 43°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es reducirt FEHLING'sche Lösung, gelbes Quecksilberoxyd sowie ammoniakalische Silberlösung. Mit salpetriger Säure entsteht wahrscheinlich Diazoanisolimid. Das o-Hydrazinanisol ist eine starke Base und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Das Chlorhydrat, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_3HCl$, wird am besten dargestellt durch vorsichtiges Zusammenbringen einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base mit rauchender Salzsäure. Feine Nadeln, die sich an der Luft rasch bräunen.

Das schwefelsaure Salz, ebenso dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen, beständigen Nadeln.

Das oxalsaure Salz, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_3)_2C_2O_4H_2$, entsteht aus den Componenten in alkoholischer Lösung und bildet weisse, glänzende Blättchen, welche sich bei 160—165° zersetzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether.

Das pikrinsaure Salz, $(CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N_2H_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet schöne, gelbe Blättchen, die rasch erhitzt verpuffen.

Monoacetyl-o-Hydrazinanisol, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N_2H_2\cdot CO\cdot CH_3$. 1 Mol. Essigsäureanhydrid mit 2 Mol. Hydranisol bilden einen dicken Syrup, der langsam zu einem Krystallbrei erstarrt. Weisse, beständige Nadeln aus Alkohol; Schmp. 125°.

Aethylanisolsemicarbazid, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N_2H_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$, bildet sich beim Mischen der ätherischen Lösungen von o-Hydrazinanisol und Isocyansäureäthylester. Weisse, beständige Nadeln aus Wasser, die bei 110° schmelzen.

o-hydrazinanisolsulfonsaures Natron, $\overset{1}{C}H_3O\cdot C_6H_4\cdot N_2\overset{2}{H}_2\cdot SO_3Na + H_2O$.

Man reducirt o-diazoanisolsulfonsaures Natron (aus Anisidin durch Diazotiren und Behandeln mit Natriumsulfit), in möglichst wenig warmem Wasser gelöst, mit Zinkstaub und wenig Essigsäure. Das Filtrat erstarrt zu einem Krystallbrei.

Krystallisirt aus Alkohol oder wenig Wasser in Blättchen, die sich in Salzsäure unverändert lösen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte reduciren.

Hydrazine von Säuren.

o-Hydrazin-Benzoësäure (39), $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$, entsteht aus Anthranilsäure wie Phenylhydrazin aus Anilin. Die Darstellung erfordert Vorsicht und geschieht am besten folgendermassen:

1 Thl. reine salzsaure Anthranilsäure wird in 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure (spec. Gew. 1·14) gelöst, abgekühlt, die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben, die klare Flüssigkeit sofort in eine conc., schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit eingetragen, mit Essigsäure angesäuert, bei ganz gelinder Wärme mit Zinkstaub behandelt und das gut abgekühlte Filtrat mit Salzsäure gesättigt, wobei neben Kochsalz das Chlorhydrat sich abscheidet. Man trennt das Kochsalz mit wenig kaltem Wasser und reinigt das Chlorhydrat weiter durch Umkrystallisiren aus Wasser. Dieses gereinigte Salz wird in conc. wässriger Lösung mit Natriumacetat zersetzt, wobei die schwer lösliche Hydrazinsäure sofort als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt.

Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln; in Alkohol und Aether viel schwerer löslich als in Wasser. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung, Quecksilberoxyd und Silbersalze; durch basisch essigsaures Blei wird sie völlig zerstört.

Die o-Hydrazinbenzoësäure ist Base und Säure zugleich.

Das Chlorhydrat, $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N_2H_3\cdot HCl$, bildet feine, weisse Nadeln aus Wasser; in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich. Conc. Salzsäure fällt die wässrige Lösung fast vollständig.

Die Salze mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich.

o-Hydrazinbenzoësäure-Anhydrid, $C_7H_6N_2O = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle NH$. Die o-Hydrazinbenzoësäure geht beim Erwärmen mit starker Salzsäure oder leichter beim Erhitzen der trocknen, reinen Säure über ihren Schmelzpunkt in das Anhydrid über.

Darstellung. Man erhitzt die trockne Säure im Kohlensäurestrom und im Oelbade rasch auf 220—230° und unterbricht, sobald alles geschmolzen ist und kein Wasser mehr entweicht. Der dunkelbraune, krystallinische Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt.

Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, flächenreichen Krystallen, meist sechsseitigen, monoklinen Prismen, die keinen constanten Schmelzpunkt zeigen, bei 220° anfangen zusammenzubacken und erst bei 242° geschmolzen sind. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; sublimirt in feinen, weissen Nadeln. Gegen Oxydationsmittel ist es beständiger als sonst die Hydrazine, in-

dem Quecksilberoxyd und Kupferlösung selbst beim Kochen nicht reducirt werden; ammoniakalische Silberlösung aber wird schon in der Kälte reducirt unter Bildung eines Silberspiegels.

Das Anhydrid besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften; auch mit Metallsalzen vereinigt es sich zu Doppelsalzen. Es löst sich leicht in Alkalien; die kochende, wässrige Lösung zersetzt die Carbonate der alkalischen Erden.

Das Chlorhydrat, $C_7H_6N_2O \cdot HCl$, scheidet sich aus der heissen, conc. Lösung des Anhydrids in starker Salzsäure beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln ab. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in conc. Salzsäure.

Das Sulfat hat ähnliche Eigenschaften.

Das Natronsalz, $C_7H_5N_2O \cdot Na$, scheidet sich in feinen, silberglänzenden Blättchen ab, wenn man die conc. Lösung des Anhydrids in reiner Natronlauge mit absolutem Alkohol versetzt; es verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_6N_2O \cdot HgCl_2$, entsteht beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Quecksilberchlorid. Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln. Auch mit Silbernitrat entstehen weisse Nadeln einer ähnlichen Verbindung.

Diacetyl-o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid, $C_7H_4N_2O(C_2H_3O)_2$, bildet sich beim Kochen am Rückflusskühler mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die bei 112° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren; scheint keine basischen Eigenschaften mehr zu haben und wird durch heisse Alkalilauge gelöst und zersetzt.

Diäthyl-o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid. Die Existenz dieser Verbindung ist noch zweifelhaft. Die vermeintliche Substanz bildet ein schwach gelbes, unzersetzt flüchtiges Oel, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkali, leicht löslich in Säuren.

m-Hydrazinbenzoësäure (Hydrodiazobenzoësäure) (40),



$C_6H_4<^{N_2H_3\ (1)}_{CO_2H\ (3)}$.

Man reducirt m-diazobenzolsulfonsaures Kali (aus m-Diazobenzoësäure und Kaliumsulfit) mit Zinn und Salzsäure, entzinnt mit Schwefelwasserstoff, dampft ein, sättigt mit Ammoniak und fügt Essigsäure im Ueberschuss zu. Die sich abscheidenden, bräunlichen Krystalle krystallisirt man aus Wasser mit Zuhilfenahme von Thierkohle um. Auch Zink und Essigsäure kann als Reductionsmittel angewandt werden.

Schwach gelbliche Blättchen, die bei 186° unter Aufschäumen schmelzen. Selbst in heissem Wasser wie auch Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether. Mit salpetriger Säure entsteht Diazobenzoësäureimid.

Das Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung der Säure auf Zusatz von Salzsäure in weissen Nadeln oder langen, schmalen Blättchen ab; leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Das Bariumsalz, $(C_7H_7N_2O_2)Ba + 4H_2O$, durch Behandeln der heissen, wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt, bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Warzen.

Diphenylsulfosemicarbazid-m-Carbonsäure (69), $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Erwärmen einer Lösung von m-Hydrazinbenzoesäure in Eisessig mit der berechneten Menge Phenylsenföl. Schöne, farblose Nadeln; Schmp. 204—205°.

Benzyliden-m-Hydrazinbenzoësäure (69), $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N_2H = CH \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehyd und einer Lösung der m-Hydrazinbenzoësäure in Eisessig. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in tafelförmigen Krystallen; Schmp. 170—172°.

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln.

Phenylglucosazoncarbonsäure (69), $C_{20}H_{22}N_4O_4$, entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurer m-Hydrazinbenzoësäure, 1 Thl. Traubenzucker und $1\frac{1}{2}$ Thle. Natriumacetat mit 10 Thln. Wasser auf dem Wasserbade.

Krystallisirt aus einer heissen Lösung von Natriumacetat. Feine, hellgelbe Nadeln; Schmp. 206—208°. Schwer löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Eisessig. Die wässrige Lösung der Salze färbt Wolle und Seide schön gelb; bei der Behandlung mit Säuren tritt die Farbe auf der Faser deutlicher hervor. In alkalischer Lösung findet durch Zinkstaub oder Natriumamalgam rasch unter Reduction Entfärbung statt.

Das Natriumsalz bildet schöne, gelbe Nadeln.

Aceton-m-Hydrazinbenzoësäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N_2H = C(CH_3)_2$ (69), krystallisirt aus Aether oder verdünntem Alkohol. Schmp. 150°.

Der Aethylester, $C_{10}H_{11}N_2O_2 \cdot C_2H_5$, mittelst Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Benzol oder verdünntem Alkohol. Schmp. 90—91°.

m-Hydrazinbenzoë-Brenztraubensäure (69), $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N_2H = C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$. Kleine, wetzsteinartige Krystalle; Schmp. 206—208°.

Der Di-Aethylester, $C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$, bildet feine Nadeln; Schmp. 101—102°.

p-Hydrazinbenzoësäure (39), $C_6H_4{<}^{N_2H_3\ (1)}_{CO_2H\ (4)}$.

7 Thle. fein zerriebene, salzsaure p-Amidobenzoësäure werden mit 5 Thln. starker Salzsäure (spec. Gew. 1·19) und 30 Thln. Wasser übergossen und dem gut gekühlten Gemisch allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt, wobei die Amidosäure völlig als Diazoverbindung in Lösung geht. Die Flüssigkeit trägt man sofort in eine kalte, gesättigte Lösung von Natriumsulfi', welche etwas mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Amidosäure enthält, fügt, wenn die rothgelbe Farbe in hellgelb übergegangen ist, Essigsäure zu bis zur sauren Reaction, sowie Zinkstaub und erwärmt gelinde, bis die Lösung farblos ist. Das durch Einleiten von Salzsäuregas gewonnene, aus Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat wird durch Natronlauge zerlegt und mit Essigsäure die freie Säure gefällt.

Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Säure beim raschen Abkühlen in feinen Nadeln, beim langsamen Erkalten in grösseren, farblosen Platten. Schmilzt bei 220—225° unter lebhaftem Aufschäumen, wobei sich zum Theil Kohlensäure abspaltet und Phenylhydrazin entsteht.

Das Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$, bildet weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind.

Hydrazinzimmtsäuren (41). Von den Hydrazinzimmtsäuren ist nur die o-Hydrazinzimmtsäure, $C_6H_4{<}^{CH:CH \cdot CO_2H\ (1)}_{NH \cdot NH_2\ (2)}$, bekannt. Man gewinnt sie in ähnlicher Weise wie das entsprechende Derivat der Benzoësäure.

Darstellung. Amidozimmtsäure wird diazotirt, mit Natriumsulfit in das diazosulfonsaure Salz übergeführt und letzteres mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung reducirt. Das Filtrat reagirt bei richtigen Mengenverhältnissen neutral und enthält das neutrale Salz der Hydrazinzimmtsulfonsäure, welches man durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz auf dem Wasserbade und Zusatz von Eisessig abscheidet als dicken Krystallbrei. Zur Zerlegung wird es am besten mit conc. Salzsäure zu einem zähen Brei angerührt, auf dem Wasserbade erhitzt bis die Masse dünnflüssig wird, die Base mit Aetznatron abgeschieden, in 6—8 Thln. Wasser gelöst und mit essigsaurem Natron ausgesalzen.

So dargestellt bildet die o-Hydrazinzimmtsäure schwachgelbe Krystalle, die in siedendem Alkohol und ebenso in Aether, Benzol und Ligroïn fast unlöslich sind. Auch in heissem Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, zersetzt sich beim Eindampfen und lässt sich daher schwer umkrystallisiren. Alkalien und verdünnte Säuren lösen leicht. Die Lösung in Essigsäure bleicht sonderbarer Weise Lackmus und Indigolösung. Alkalische Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung werden reducirt. Die o-Hydrazinzimmtsäure schmilzt bei 171°; neben Essigsäure entsteht dabei Indazol.

Das Chlorhydrat, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH\cdot CO_2H\\ \diagdown NH\cdot NH_2\cdot HCl\end{matrix}$, stellt ein schwach gelbliches Krystallpulver dar, ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol etwas schwerer, in Aether gar nicht; die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. In Alkali löst es sich klar und reducirt dann Kupferlösung schon in der Kälte, schmilzt bei 146° unter starkem Aufschäumen, wobei es sich wie die freie Säure in Indazol verwandelt.

o-Hydrazinzimmtsulfonsäure. Das saure Natriumsalz dieser Säure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH\cdot COOH\\ \diagdown NH\cdot NH\cdot SO_3Na\end{matrix}$, entsteht, wie bei der Darstellung der o-Hydrazinzimmtsäure angegeben, durch Behandeln der Diazozimmtsäure mit Natriumsulfit. Es bildet hellgelbe, feine Nadeln, die selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen fast unlöslich sind in gesättigter Kochsalzlösung. Alkalische Kupferlösung, ebenso Quecksilberoxyd, werden schon in der Kälte reducirt. Salzsäure zerlegt in der Kälte in Hydrazinzimmtsäurechlorhydrat und Schwefelsäure; in der Wärme entsteht auch das Hydrazinzimmtsäureanhydrid. In überschüssigem Alkali löst sich das Salz sehr leicht; das hierbei entstehende neutrale Salz wird durch Kochsalz nicht gefällt.

o-Hydrazinzimmtsäure-Anhydrid, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH\cdot CO\\ \diagdown N\cdot NH_2\end{matrix}$. Es giebt zwei Möglichkeiten der Anhydridbildung bei der Hydrazinzimmtsäure: das Carboxyl kann mit dem Stickstoff der Imid- oder dem der Amid-Gruppe zusammentreten und so ein 6gliedriger oder ein 7gliedriger Ring entstehen. Ist der Imidwasserstoff nicht vertreten, so ist stets ersteres der Fall; die Anhydridbildung mit 7gliedrigem Ring ist nicht beobachtet bei der o-Hydrazinzimmtsäure.

Während nun die einmal gebildete Hydrazinzimmtsäure anscheinend wenig Neigung zur Anhydridbildung überhaupt besitzt, entsteht ein solches in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Zersetzung des hydrazinzimmtsulfonsauren Natrons durch heisse, verdünnte Salzsäure. Man löst das sulfonsaure Salz in heissem Wasser, fügt etwas Salzsäure zu und kocht kurze Zeit; auf Zusatz von überschüssigem Alkali scheidet sich das Anhydrid in farblosen Oeltröpfchen ab, die bald zu feinen Nadeln erstarren.

Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln, die bei 127° schmelzen und unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung wird durch concentrirtes Alkali vollständig gefällt. Zum Unterschied von den einfachen Hydrazinen reducirt es weder alkalische Kupferlösung noch ammoniakalische Silberlösung. Die schwach saure Lösung scheidet mit Natriumnitrit Carbostyril ab, was für die obige Constitutionsformel spricht.

Mit Mineralsäuren bildet dieses Anhydrid in Wasser lösliche Salze.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus der Lösung in concentrirter Salzsäure in gut ausgebildeten Prismen ab, welche indess schon durch Wasser theilweise dissociirt werden.

o-Hydrazinhydrozimmtsäure ist noch nicht isolirt.

o-Hydrazinhydrozimmtsulfonsaures Natron.

Das hydrazinzimmtsulfonsaure Natron wird leicht durch Natriumamalgam reducirt. Unter Umschütteln trägt man in die wässrige, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung dieses Salzes so lange Natriumamalgam ein bis die gelbe Farbe verschwunden ist, neutralisirt mit Essigsäure, sättigt mit festem Kochsalz, filtrirt, säuert stark mit Essigsäure an und kühlt die Flüssigkeit sehr stark ab, wobei sich das Salz in farblosen, kleinen Krystallen abscheidet.

Ausserordentlich leicht löslich in Wasser; reducirt alkalische Kupferlösung schon in der Kälte energisch. Mittelst Salzsäure die freie Hydrazinhydrozimmt-

säure daraus darzustellen, gelingt nicht; es bildet sich dabei unter Wasserabspaltung deren inneres Anhydrid, das

o-Hydrazinhydrozimmtsäureanhydrid, Amidohydrocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\ N\cdot NH_2\end{matrix}$. Zur Gewinnung desselben ist die Isolirung des hydrazinhydrozimmtsulfonsauren Natrons nicht nöthig. Man versetzt direkt die durch Natriumamalgam bis zur Entfärbung reducirte Lösung des hydrazinzimmtsulfonsauren Natrons mit Salzsäure im Ueberschuss, erhitzt auf dem Wasserbade und scheidet das gebildete Anhydrid durch überschüssiges Alkali ab.

Das Amidohydrocarbostyril bildet farblose Blättchen, die bei 143° schmelzen, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem viel schwieriger sich lösen und in concentrirten Alkalien fast unlöslich sind. Es reducirt alkalische Kupferlösung auch beim Kochen nicht, dagegen Silberoxyd in der Hitze sehr energisch. Die saure Lösung scheidet mit salpetrigsaurem Natron unter Gasentwicklung Hydrocarbostyril ab.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O\cdot HCl$, scheidet sich aus der Lösung in concentrirter Salzsäure in feinen, farblosen Prismen ab; es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Aethyl-Amidohydrocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\ N\cdot NH\cdot C_2H_5\end{matrix}$, wird aus der vorigen Verbindung erhalten durch Erhitzen mit der gleichen Menge Jodäthyl und der doppelten Alkohol im Rohr auf 100° während 12 Stunden. Man trennt mit hochsiedendem Ligroïn von unverändertem Amidohydrocarbostyril.

Farblose Krystalle, die bei 74° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Mit Mineralsäuren bildet es leicht lösliche Salze; salpetrigsaures Natron fällt aus der schwach sauren Lösung ein Nitrosamin.

Hieran schliesst sich noch als secundäres Hydrazin die

Aethyl-o-Hydrazinhydrozimmtsäure, welche noch nicht isolirt ist.

Das Chlorhydrat, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\cdot CO_2H\\ N(C_2H_5)\cdot NH_2\cdot HCl\end{matrix}$, entsteht aus ihrem Anhydrid (s. unten) bei längerem Stehen seiner salzsauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Verdampfen derselben auf dem Wasserbade, wobei es als krystallinische Masse zurückbleibt.

Farblose, concentrisch gruppirte Blättchen beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether, die bei 146° ohne Zersetzung schmelzen, bei 150—160° aber Wasser und Salzsäure abgeben und das Anhydrid zurückbilden. Sehr leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung bleibt beim Uebersättigen mit Alkali klar und reducirt energisch Kupferlösung. Verdampfen der wässrigen Lösung des Salzes mit essigsaurem Natron auf dem Wasserbade bewirkt wie das Erhitzen Rückverwandlung in das

Aethyl-o-Hydrazinhydrozimmtsäure-Anhydrid, Aethylhydrocarbazostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ N(C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}>CO$, welches mit Aethylamidohydrocarbostyril isomer ist. Die Anhydridbildung geschieht hier unter Schliessung eines 7 gliedrigen Ringes, da der Imidwasserstoff substituirt ist.

Zur Darstellung wird reine, aus o-Amidozimmtsäure durch Kochen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhaltene o-Aethylamidozimmtsäure mit Hilfe von Natriumamalgam in die Hydrosäure übergeführt, diese mittelst Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung in die Nitrosoverbindung und letztere mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt und zwar, da die

Reduction in alkoholischer Lösung sehr träge vor sich geht, am besten in folgender Weise. Man löst das Nitrosoamin in überschüssigem Eisessig, fügt vorsichtig Zinkstaub zu und hält die Temperatur bei 60--70°. Der beim Verdampfen der essigsauren Lösung bleibenden Krystallmasse wird das Zinkacetat durch Wasser, beigemengtes Aethylhydrocarbostyril durch Aether entzogen und das krystallinische Rohprodukt mit Hilfe von Thierkohle aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Lange, weisse Nadeln, die bei 165·5° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Wasser, unlöslich in Alkalien. Es ist sehr beständig und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt wie das Hydrocarbostyril, dem es auch in seinen Eigenschaften bis zum Verwechseln ähnlich ist, sich indess scharf davon unterscheidet durch sein Verhalten gegen Säuren. Beim Erwärmen der sauren Lösung bleibt Hydrocarbostyril unverändert, während das Aethylhydrocarbazostyril unter Wasseraufnahme übergeht in die Aethylhydrazinhydrozimmtsäure resp. ein Salz derselben. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht neben Ammoniak ein zwischen 240—287° destillirendes gelbbraunes Oel, dem mit Salzsäure Aethylhydrochinolin entzogen werden kann.

Secundäre Hydrazine.

Dimethylhydrazin, $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2N \cdot NH_2$ (42), ist noch unvollständig untersucht. Die freie Base ist ein leicht flüchtiges Liquidum von ammoniakalischem Geruch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie reducirt FEHLING'sche Lösung.

Das Chlorhydrat, $(CH_3)_2N_2H_2 \cdot HCl$, wird dargestellt, indem man reines, salzsaures Dimethylamin mit überschüssigem salpetrigsaurem Natron in sehr concentrirter, scharf saurer, wässriger Lösung gelinde erwärmt und das hierbei als schwach gelb gefärbtes Oel entstehende Nitrosodimethylin in wässriger Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure am Rückflusskühler erwärmt bis der intensive Geruch der Nitrosoverbindung verschwunden ist. Man filtrirt vom Zinkstaub, destillirt mit Kali und fängt das Destillat in Salzsäure auf; beim Eindampfen der salzsauren Lösung bleibt ein schwach gelber Syrup, der nach mehrmaligem Behandeln mit Alkohol in der Kälte zu einer langfaserigen Krystallmasse erstarrt. Hygroskopisch.

Das Platindoppelsalz, $[(CH_3)_2 \cdot N_2H_2 \cdot HCl]_2 + PtCl_4$, ist ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag; seine alkalische Lösung zersetzt sich in der Wärme unter Abscheidung von Platin. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether.

Diäthylhydrazin, $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NH_2$ (43).

Darstellung. Man löst 30 Grm. Diäthylnitrosamin in der zehnfachen Wassermenge, setzt 150 Grm. Zinkstaub zu und fügt zu diesem Gemisch allmählich unter häufigem Umschütteln 150 Grm. Essigsäure (50proc.), wobei man die Temperatur zwischen 20—30° hält, erwärmt nach 2 Stunden noch 10—20° höher und setzt weiteren Zinkstaub und Essigsäure zu falls noch Nitrosamingeruch vorhanden. Die durch basische Zinksalze kleisterartig verdickte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Zinkstaubes bis zur Klärung mit Salzsäure versetzt, heiss colirt, mit concentrirter Natronlauge übersättigt und aus einem Kupfergefäss über freiem Feuer destillirt. Das wässrige Destillat, welches ausser dem Hydrazin auch Ammoniak und Diäthylamin enthält, wird mit Salzsäure neutralisirt, der Salmiak durch Eindampfen grösstentheils abgeschieden und aus den andern zerfliesslichen Chlorhydraten mittelst festem Alkali das Gemenge von Diäthylhydrazin mit Diäthylamin als fast farbloses Oel abgeschieden. Die Trennung beider Basen geschieht zwar umständlich und verlustreich, aber noch am besten durch Ueberführen in die entsprechenden Harnstoffe mittelst cyansaurem Kali und Reinigung des in Alkohol und Wasser schwer löslichen Diäthylsemicarbazids durch Umkrystallisiren. Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt zerfällt diese Harnstoffverbindung glatt in Kohlensäure, Ammoniak und reines Diäthylhydrazin, welches mit festem Kali und schliesslich mit wasserfreiem Baryt getrocknet wird.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem, schwach ammoniakalischem Geruch, die zwischen 96—99° siedet, sehr hygroskopisch ist und sich leicht löst in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.
Die Base wird von FEHLING'scher Lösung erst in der Wärme oxydirt, wobei grösstentheils Stickstoff und Diäthylamin auftreten; mit schwächeren Oxydationsmitteln, wie Quecksilberoxyd in der Kälte, entsteht das Tetraäthyltetrazon. Mit Säurechloriden, Aldehyden, Senfölen und Schwefelkohlenstoff entstehen krystallisirende Verbindungen schon in der Kälte; mit Jodäthyl vereinigt es sich zu Triäthylazoniumjodid. Mit cyansaurem Kali entsteht Diäthylsemicarbazid, während durch salpetrige Säure die Base unter Entwicklung von Stickoxydul in Diäthylamin übergeführt wird, welch' letzteres mit einem Ueberschuss von salpetriger Säure in das Diäthylnitrosoamin übergeht.

Das Diäthylhydrazin ist eine einsäurige Base; die Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schwierig krystallisirt zu erhalten.

Das Pikrat ist in Wasser etwas schwerer löslich; aus concentrirter Lösung krystallisirt es in feinen, gelben Nadeln, die sich beim Kochen in wässriger Lösung unter Stickstoffentwicklung zersetzen.

Das Platinsalz, $[(C_2H_5)_2N_2H_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Platinchlorid in feinen, gelben Nadeln ab; es ist in Wasser leicht löslich.

Diäthylsemicarbazid, $(C_2H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Dieses Harnstoffderivat bildet sich aus dem Hydrazin mit cyansaurem Kali beim Erhitzen. Man krystallisirt aus Alkohol und dann aus Wasser um.

Farblose, compacte Krystalle aus wässriger Lösung, lange, weisse Prismen aus der Lösung in Alkohol. Schmp. 149°. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und concentrirten Alkalien. Es reducirt Quecksilberoxyd erst auf Zusatz von Alkali und FEHLING'sche Lösung selbst beim Kochen sehr langsam. Mit salpetriger Säure geht es glatt in ein stickstoffreicheres Nitrosoderivat über, dem wahrscheinlich die Formel $(C_2H_5)_2N-N<^{NO}_{CO \cdot NH_2}$ zukommt, das indess so unbeständig ist, dass die gelbgefärbten Blättchen sich schon beim Trocknen zersetzen unter Gasentwicklung, ebenso mit Alkalien, wobei Stickoxydul, Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin sich bilden.

Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)_2N_2H \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln.

Triäthylazoniumjodid, $(C_2H_5)_2N \cdot NH_2 \cdot C_2H_5J$, entsteht bei der Vereinigung von Diäthylhydrazin mit Jodäthyl.

Weisse Nadeln aus Alkohol; leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether und concentrirten Alkalien. Beim Schütteln mit Chlorsilber entsteht das entsprechende Chlorid, das ein schwer lösliches Platinsalz bildet. Mittelst Silberoxyd wird das Jodid glatt in die stark alkalische Ammoniumbase verwandelt, welche bei höherer Temperatur, auch zum Theil schon beim Kochen der wässrigen Lösung zerfällt in Aethylen, Diäthylhydrazin und Wasser. Wird die wässrige Lösung des Triäthylazoniumjodides längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt, so wird es vollständig gespalten in Jodwasserstoff, Ammoniak und Triäthylamin, was für die Auffassung dieser Azoniumverbindung (und aller Ammoniumbasen) als eine atomistische Verbindung von der Formel $(C_2H_5)_3 \equiv N<^{NH_2}_{J}$ spricht.

Methylphenylhydrazin, $C_7H_{10}N_2 = (CH_3)(C_6H_5)N-NH_2$ (44).

Darstellung. 1. Methylphenylnitrosamin (aus Methylanilin und salpetriger Säure) wird mit der 4fachen Menge 50proc. Essigsäure vermischt, Alkohol bis zur völligen Lösung des ersteren zugesetzt und dieses Gemisch in die 6—7fache Menge starken, gut gekühlten Alkohols eingetragen, in welchem die 3—5fache Menge Zinkstaub suspendirt ist. Man trägt unter Umschütteln allmählich ein und sorgt durch Kühlung, dass die Temperatur von 30° nicht überschritten wird. Nach beendigter Reaction erwärmt man auf dem Wasserbade, filtrirt heiss, übersättigt sofort die

heisse alkoholische Lösung mit concentrirter Natronlauge und destillirt im Dampfstrome oder extrahirt mit Aether. Da neben dem Hydrazin auch eine beträchtliche Menge Methylanilin bei der Reduction regenerirt wird und dieses Basengemenge durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann, so verwandelt man in Sulfate und basirt die Trennung auf die grössere Unlöslichkeit des Hydrazinsulfates in kaltem Alkohol. Zur völligen Reinigung krystallisirt man aus absolutem Alkohol um und scheidet nun die Base daraus ab. 2. Auch in wässriger Lösung gelingt die Reduction des Nitrosamins. Man löst Methylphenylnitrosamin in der doppelten Menge Eisessig, trägt in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren in ein Gemisch von der 4fachen Menge Zinkstaub mit der 7fachen Menge Wasser und kühlt gut. Nach mehrstündigem Stehen wird zur Vollendung der Reaction bis nahe zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, die Base mit Natronhydrat abgeschieden und mit Aether aufgenommen (E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, pag. 198).

Das Methylphenylhydrazin ist frisch destillirt ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, welches bei — 17° nicht erstarrt und an der Luft in Folge Oxydation sich bald roth bis dunkelbraun färbt. Es siedet nicht ganz unzersetzt bei 227° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 745 Millim. Druck, bei 131° unter 35 Millim. Druck constant und löst sich schwer in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser; mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss, schwieriger löst es sich in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig. Fehling'sche Lösung reducirt es erst in der Wärme; dabei entsteht Stickstoff und Methylanilin, während weniger energische Oxydationsmittel in das Tetrazon überführen. Als tertiäre Base verbindet es sich mit 1 Mol. Brom- oder Jodäthyl zu gut krystallisirenden Ammoniumverbindungen. Durch salpetrige Säure wird es in Stickoxydul und Methylphenylnitrosamin zerlegt, mit Diazobenzolsulfat entsteht Diazobenzolimid und Methylanilin, mit Benzoylchlorid ein krystallisirendes Säureamid; ebenso vereinigt es sich mit Aldehyden und Ketonsäuren. Essigsäureanhydrid und Isocyansäureäther wirken energisch ein; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich in der Wärme, mit Phenylsenföl entsteht Methyldiphenylsulfosemicarbazid.

Das Methylphenylhydrazin ist eine einsäurige Base.

Das Sulfat, $[(C_6H_5)(CH_3)N_2H_3]_2 \cdot H_2SO_4$, krystallisirt in feinen, weissen, glänzenden Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Die Verbindungen mit Salzsäure, Salpetersäure, Platinchlorid sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Methylphenylsemicarbazid, $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet sich aus der Base mit cyansaurem Kali. Blendend weisse, feine Krystallmasse; Schmp. 133°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, weit schwieriger in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und heissem Benzol. Bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Ammoniak und das Hydrazin; mit conc. warmer Salzsäure bildet sich ein unbeständiges Chlorhydrat in feinen, weissen Krystallen. Fehling'sche Lösung wird auch in der Wärme nicht verändert, aber salpetersaures Silber beim Kochen noch angegriffen. Mit salpetriger Säure entsteht ein in feinen, goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Nitrosoderivat, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N{<}^{NO}_{CO \cdot NH_2}$, das bei 77° unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Alle Versuche, durch Reduction der Nitrosogruppe und Abspaltung der Harnstoffgruppe eine Base, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH \cdot NH_2$, zu erhalten, schlugen bis jetzt fehl.

Methyldiphenylsulfosemicarbazid, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht beim Vermischen von 1 Mol. reinem Methylphenylhydrazin und 1 Mol. Phenylsenföl. Farblose Krystalle aus Alkohol; Schmp. 154°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether.

Condensationsprodukte des Methylphenylhydrazin mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren:

Propyliden-Methylphenylhydrazin (70), $C_{10}H_{14}N_2$, aus dem Hydrazin

(4 Thln.) und Propylaldehyd (3 Thln.), bildet ein hellgelbes, angenehm riechendes Oel, das unter einem Druck von 170 Millim. bei 198° siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Leicht löslich in starken Säuren, wird dabei indess schon in der Kälte theilweise in die Componenten gespalten.

Benzyliden-Methylphenylhydrazin, $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH = N - N{<}^{C_6H_5}_{CH_3}$, entsteht beim Erhitzen von Methylphenylhydrazin-Phenylglyoxylsäure im Oelbade auf 120° in geringer Menge als Nebenprodukt. Man erhält es am besten durch Mischen einer alkoholischer Lösung des Hydrazins mit Benzaldehyd. Weisse Krystallnadeln; Schmp. 104·5°.

Aceton-Methylphenylhydrazin (70), ${}^{C_6H_5}_{CH_3}{>}N \cdot N = C(CH_3)_2$, bildet ein angenehm riechendes, schwach gelbes Oel, das unter gewöhnlichem Druck bei 215—216° siedet und dabei unter Ammoniakabspaltung eine geringe Zersetzung erleidet. Unter 200 Millim. Druck siedet es bei 182° constant. Mit Chlorzink geschmolzen entsteht Pr1n, 2-Dimethylindol.

Acetophenon-Methylphenylhydrazin (70), ${}^{C_6H_5}_{CH_3}{>}N \cdot N = C{<}^{C_6H_5}_{CH_3}$, krystallisirt aus Ligroïn in derben, gelbgefärbten Krystallen; Schmp. 49—50°. Durch Erwärmen mit Säuren wird es leicht in die Componenten gespalten; durch Erhitzen mit Chlorzink geht es über in Pr1n, 2-Methylphenylindol.

Methylphenylhydrazin-Brenztraubensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2 = (C_6H_5)(CH_3)N \cdot N = C{<}^{CH_3}_{COOH}$, entsteht beim Mischen der Componenten in bald krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen. Durch Fällen der ätherischen Lösung mit Ligroïn erhält man die Verbindung in schwach gelben Nadeln, die bei 78° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Kochen zersetzt, ist aber auch in der Wärme beständig bei Gegenwart von Alkali.

Diese Verbindung hat insofern einige Wichtigkeit erlangt, als sie zuerst zur glatten Synthese von Indolderivaten führte; beim Erwärmen mit Salzsäure spaltet sie nämlich Ammoniak ab und geht über in eine Säure $C_{10}H_9NO_2$, welche sich als Methylindolcarbonsäure erwiesen hat und bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abgabe von Kohlensäure übergeht in Methylindol.

Methylphenylhydrazin-Phenylglyoxylsäure (45), $C_{15}H_{14}N_2O_2 = (C_6H_5)(CH_3)N \cdot N = C{<}^{C_6H_5}_{CO_2H}$, bildet sich beim Zusammenbringen des Hydrazins mit der Säure in essigsaurer Lösung. Krystallisirt aus wenig heissem absolutem Alkohol in grossen Tafeln, reiner aus Aether; Schmp. 116°. Sehr leicht löslich in Essigsäure, Aceton, Benzol, schwer löslich in Aether und Chloroform, fast gar nicht in Ligroïn und in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen theilweise unter Bildung von Benzaldehyd. Gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig, zerfällt sie bei der Reduction mit Natriumamalgam in Methylanilin und Phenylamidoessigsäure.

Ein vermeintliches Amid, $C_{15}H_{15}N_3O$, krystallisirt in schwach gelben, feinen Nadeln von seidenartigem Glanz aus Alkohol und schmilzt bei 156°.

Methylphenylhydrazin-Lävulinsäureester sowie die Säure selbst sind ölige Flüssigkeiten, die auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren.

Methylphenylhydrazin-Acetessigester (70), ${}^{C_6H_5}_{CH_3}{>}N \cdot N = C{<}^{CH_3}_{CH_2 \cdot CO_2C_2H_5}$,

rothgelbes Oel, welches nicht krystallisirt und auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden kann. Liefert mit Chlorzink geschmolzen Pr 1, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure-Ester.

Aethylphenylhydrazin, $C_8H_{12}N_2$ (46). Dieses Hydrazin ist in zwei isomeren Modificationen bekannt, einer unsymmetrischen, das eigentliche Hydrazin, und einer symmetrischen, welche als Hydrazoverbindung aufzufassen ist und sich von Hydrazobenzol nur dadurch unterscheidet, dass ein Methanradikal an Stelle eines Benzolradikals getreten. Beide Aethylphenylhydrazine entstehen gleichzeitig und neben einander bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin, das unsymmetrische ausserdem durch Reduction von Nitrosoäthylanilin.

Unsymmetrisches Aethylphenylhydrazin, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}>N\cdot NH_2$, entsteht bei der Reduction von Nitrosoäthylanilin mittelst Zinkstaub und Essigsäure. Man kann auch statt reines Diäthylanilin direkt das bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Anilin entstehende Gemenge von Salzen des Anilin, Mono- und Diäthylanilin nach Ueberführung in die Chlorhydrate mit Kaliumnitrit behandeln, wobei Diazobenzolchlorid und Nitrosodiäthylanilin in Lösung bleiben, während Nitrosoanilin sich als Oel abscheidet, welches mit Aether getrennt und in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und Essigsäure reducirt wird.

Die Base bildet ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel und reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht Diäthyldiphenyltetrazon.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2\cdot HCl$, krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen, die sich an der Luft rasch bläulich färben.

Aethylphenylhydrazinglyoxal, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}>N\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$, entsteht bei Zusatz der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals zu einer schwach salzsauren Lösung von rohem Aethylphenylhydrazin.

Krystallisirt aus Alkohol in feinen, langen, gelben Nadeln, die bei 148° erweichen und bei 149·5° schmelzen. Schon in der Kälte sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Aethylacetat, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Aether und kaltem Alkohol.

Aethylphenylhydrazinglyoxylsäure, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}>N\cdot N:CH\cdot CO_2H$, bildet sich bei Zusatz von salzsaurem Aethylphenylhydrazin zu einer schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung von glyoxylsaurem Kalk.

Krystallisirt aus Benzol in schönen, weissen Nadeln, die bei 121° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Aceton und Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. In conc. Salzsäure löst sich die Säure mit rother Farbe; bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert sie anscheinend Aethylphenylhydrazidoessigsäure.

Aethylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure (47), $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}>N\cdot N:C<\begin{matrix}CO_2H\\C_6H_5\end{matrix}$, entsteht, wenn man eine Lösung von Aethylphenylhydrazin in mässig verdünnter Essigsäure löst und Phenylglyoxylsäure zusetzt. Man nimmt die abgeschiedene Aethylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure mit Natronlauge auf, wobei ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_3O$ zurückbleibt, der wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt jener Säure durch Alkali ist.

Krystallisirt aus conc. Lösung in absolutem Alkohol in schönen, rhombenförmigen, gelben Tafeln; die alkoholische Lösung zersetzt sich bei längerem Erhitzen. Schmp. 109·5°. Schwer löslich in Wasser; beim Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht Aethylanilin und Bittermandelöl. Bei Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung bildet sich Aethylanilin und Phenylamidoessigsäure.

Symmetrisches Aethylphenylhydrazin, Hydrazophenyläthyl (48), $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist enthalten in dem Basengemenge, wie es bei Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin entsteht. Zur Isolirung benutzt man eine Trennungsmethode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der verschieden substituirten Hydrazine gegen Quecksilberoxyd beruht. Die primäre Base wird hierbei zerstört, die tertiäre bleibt unverändert, die unsymmetrische secundäre liefert ein nicht flüchtiges Tetrazon, während das symmetrische Aethylphenylhydrazin glatt zu der entsprechenden Azoverbindung oxydirt wird, die durch ihre Flüchtigkeit und Indifferenz gegen Säuren leicht abzutrennen ist und bei der Reduction in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt wird.

Darstellung. Man versetzt das Reactionsgemisch von Phenylhydrazin und Bromäthyl mit conc. Natronlauge, extrahirt mit Aether, verjagt letzteren, scheidet aus dem Rückstand das unveränderte Phenylhydrazin mittelst conc. Salzsäure ab und aus dem Filtrat die äthylirten Basen wieder mit Alkali, nimmt diese wieder in Aether auf und behandelt die ätherische Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd. Nach beendeter Oxydation filtrirt man, entzieht dem Filtrat die basischen Produkte durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und hat nun im Aether ein Gemenge von Diäthyldiphenyltetrazon und Azophenyläthyl. Nach Verdampfen des Aethers scheidet der dunkelgefärbte Rückstand beim Erkalten grösstentheils das Tetrazon krystallinisch ab, welches von der Mutterlauge durch Filtriren und Waschen mit wenig Alkohol getrennt wird. Diese alkoholische Mutterlauge nun erwärmt man auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure zur Zerstörung noch beigemengten Tetrazons, fällt mit Wasser und nimmt mit Aether auf. Destillirt man nun nach Verdampfen des Aethers den Rückstand sofort mit Wasserdämpfen, so geht damit das Azophenyläthyl über und wird durch vorsichtige Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt, die durch Ueberführen in das oxalsaure Salz und Umkrystallisiren desselben gereinigt wird.

Farbloses, in seinem Geruch an methylirte Aniline erinnerndes Oel, das ohne Zersetzung siedet. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Es wird langsam schon durch den Sauerstoff der Atmosphäre, rascher durch Oxydationsmittel wie Quecksilberchlorid, FEHLING'sche Lösung und auch durch salpetrige Säure in die Azoverbindung umgewandelt. Chlorkalk zersetzt in wässriger Lösung sofort; durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung entsteht Anilin und Aethylamin. Mit Jodäthyl entsteht das Jodhydrat einer nicht weiter untersuchten Base. Verdünnte Säuren lösen leicht.

Das saure oxalsaure Salz, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, meist sternförmig gruppirten, weissen Blättchen; leicht löslich in heissem Wasser.

Diphenylhydrazin, $C_{12}H_{12}N_2$, existirt ebenfalls in zwei isomeren Modificationen, einer symmetrischen, dem Hydrazobenzol, und einer unsymmetrischen, dem eigentlichen

Diphenylhydrazin (49), $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!N \cdot NH_2$.

Darstellung. Diphenylnitrosamin wird in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig unter guter Kühlung reducirt, das Filtrat eingedampft auf $\frac{1}{4}$ des Volumens und mit grossem Ueberschuss von rauchender Salzsäure versetzt; beim Abkühlen scheidet sich das Chlorhydrat neben beträchtlichen Mengen von regenerirtem Diphenylamin ab, wovon es durch öfteres Umkrystallisiren aus sehr verdünnter heisser Salzsäure getrennt wird, wobei das Diphenylamin als Oel zurückbleibt. Das blau gefärbte Chlorhydrat erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein und farblos und die freie Hydrazinbase daraus mittelst Natronlauge.

Schwach gelbgefärbtes Oel, das bei —17° dickflüssig wird, aber nicht krystallisirt und bei der Destillation sich zum Theil zersetzt in Ammoniak, Diphenylamin und nicht flüchtige Harze. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und wird deshalb von FEHLING'scher Lösung

selbst beim Kochen kaum angegriffen. An der Luft färbt es sich in Folge von Oxydation bald dunkelbraun. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit tiefblauer Farbe; Wasser scheidet es als Sulfat zum grössten Theile wieder ab. Von dem isomeren Hydrazobenzol unterscheidet es sich besonders in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel und salpetrige Säure. Während ersteres bei der Oxydation in Azobenzol übergeht, liefert das Diphenylhydrazin in der Kälte das Tetraphenyltetrazon, in der Wärme unter lebhafter Stickstoffentwicklung Diphenylamin und complicirte, blauviolette Farbstoffe. Mit salpetriger Säure liefert bekanntlich das Hydrazobenzol eine Nitrosoverbindung (1), das Diphenylhydrazin aber wird glatt analog den andern secundären Hydrazinen in Stickoxydul und Diphenylnitrosamin gespalten.

Das Diphenylhydrazin ist eine einsäurige Base; seine Salze sind indess sehr unbeständig und werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt.

Das Chlorhydrat, $(C_6H_5)_2N_2H_2 \cdot HCl$, bildet feine, weisse Nadeln, die in kaltem Wasser und concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind. In verdünnter Salzsäure beständig, trübt sich die wässrige Lösung beim Erwärmen unter Abscheidung der Base, welche sich indess bei höherer Temperatur wieder löst.

Das schwefelsaure Salz, $[(C_6H_5)_2 \cdot N_2H_2]_2 \cdot H_2SO_4$, krystallisirt aus heisser, verdünnter Schwefelsäure in feinen, meist blaugefärbten Nadeln; mit reinem Wasser erleidet es ebenfalls Zerlegung.

Das salpetersaure Salz bildet feine, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter lösliche Nadeln.

Monobenzoyldiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2 \cdot N_2H \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht auf Zusatz von Benzoylchlorid zur ätherischen Lösung der Base.

Krystallisirt aus Aceton in feinen, weissen, glänzenden Nadeln, die bei 192° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether.

Benzylidendiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Vermischen gleicher Moleküle des Hydrazins und Benzaldehyds und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Kleine, meist schwach gelb gefärbte Krystalle; leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Schmp. 122°.

Benzylphenylhydrazin (50), $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N \cdot NH_2$. Benzylanilin wird mittelst salpetriger Säure in Benzylphenylnitrosamin übergeführt, welches bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und bei einer Temperatur von 20—30° sehr glatt in das Hydrazin übergeht. Zum Schluss erwärmt man bis zum Siedepunkt des Alkohols, filtrirt heiss, dampft ein, scheidet die Base durch Alkali ab und nimmt sie mit Aether auf.

Benzylphenylhydrazin-Brenztraubensäure entsteht bei mehrstündiger Digestion des Hydrazins mit der ungefähr berechneten Menge Brenztraubensäure als rothbraunes Oel, das bei gelindem Erwärmen mit der 15fachen Menge 20proc. Salzsäure in die Benzylindolcarbonsäure übergeht.

Auch die Hydrazine von Methyl-o- und p-Toluidin, sowie Aethyl-o- und p-Toluidin sind aus den entsprechenden Nitrosaminen dargestellt und in die »Tolindolcarbonsäuren resp. Tolindole übergeführt worden (51).

Methyl-o-Tolylhydrazin entsteht durch Reduction von Methyl-o-Tolylnitrosamin. Das Condensationsprodukt mit Brenztraubensäure zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren und geht beim Erwärmen mit Phosphorsäure über in die Methyl-o-Tolindolcarbonsäure, welche beim Erhitzen Methyl-o-Tolindol liefert.

Methyl-p-Tolylhydrazin (51), $\frac{CH_3 \cdot C_6H_4}{CH_3} > N \cdot NH_2$, wurde aus Methyl-p-Tolylnitrosamin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt.

Methyl-p-Tolylhydrazin-Brenztraubensäure (51),

$C_{11}H_{14}N_2O_2 = \frac{CH_3 \cdot C_6H_4}{CH_3} > N \cdot N = C < \frac{CH_3}{CO_2H}$, aus dem Hydrazin und Brenztraubensäure, krystallisirt aus Aether in ziemlich grossen, intensiv gelben Krystallen, die bei 81° weich werden und bei 83·5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht sie unter Abscheidung von Ammoniak über in die Methyl-p-Tolindolcarbonsäure.

Aethyl-p-Tolylhydrazin (51), wurde aus p-Toluidin gewonnen durch Erhitzen mit Jodäthyl, Ueberführung des Reactionsproduktes in das Nitrosamin und Reduction desselben.

Aethyl-p-Tolylhydrazin-Brenztraubensäure (51), $C_{12}H_{16}N_2O_2$, entsteht auf Zusatz der berechneten Menge Brenztraubensäure in der Kälte zu einer Lösung des Hydrazins in möglichst verdünnter Salzsäure.

Krystallisirt aus Ligroïn oder Aether in feinen, büschelartig vereinigten Nadeln. Mit Salzsäure oder besser mit Phosphorsäure erwärmt, geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in die Aethyl-p-Tolindolcarbonsäure über.

Piperylhydrazin (52), $C_5H_{12}N_2$.

Darstellung. 50 Grm. Nitrosopiperidin werden mit 500 Grm. Wasser und 225 Grm. Zinkstaub versetzt, allmählich unter Umschütteln und Kühlen 235 Grm. Essigsäure (50proc.) zugegeben und schliesslich erwärmt bis der Nitrosamingeruch verschwunden ist. Man vereinigt nun mehrere solcher Portionen, filtrirt heiss, übersättigt mit conc. Natronlauge und destillirt die Base ab. Das stark alkalische Destillat wird von etwa beigemengtem Tetrazon abfiltrirt, mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Chlorhydrat der Base in grossen Tafeln, welches mit Natronlauge zersetzt das freie Hydrazin als Oelschicht absetzt, die abgehoben, mit kohlensaurem Kali scharf getrocknet, zur völligen Entfernung des hartnäckig anhaftenden Wassers mit wasserfreiem Baryt erwärmt und schliesslich über letzteren destillirt wird.

Frisch destillirt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von stark ammoniakalischem Geruch, das auch bei —21° nicht erstarrt, äusserst hygroskopisch ist und bei 146° siedet, auch mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist. Spec. Gew. 0·9283 bei 14·6°. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn in jedem Verhältniss, ist aber ziemlich schwer löslich in concentrirten Alkalien. Mit Kali und Chloroform zeigt es die Isonitrilreaction. Wie alle secundären unsymmetrischen Hydrazine ist es zugleich tertiäre und primäre Base und vereinigt sich mit Jodalkyl zu einer Jodammoniumverbindung. Durch salpetrige Säure wird es in Stickoxyd und Nitrosopiperidin zerlegt, während sonst die secundären Hydrazine in das entsprechende secundäre Amin und Stickoxydul zerfallen. Säurechloride bilden mit dem Piperylhydrazin amidartige Verbindungen, Aldehyde erzeugen indifferente Körper. Mit Kaliumcyanat entsteht ein Harnstoffderivat, mit Rhodankalium aber erst beim Erhitzen ein Sulfoharnstoff; mit Schwefelkohlenstoff bildet es Piperylsulfocarbazid. Alle oxydirenden Mittel greifen die Base leicht an; sie reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Bildung eines schönen Silberspiegels. Mit Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat und Bromwasser entsteht das Tetrazon.

Das Piperylhydrazin ist eine einsäurige Base.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot NH_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen, die bei 162° schmelzen; stärker erhitzt, zersetzt es sich

unter Destillation eines Oeles von pyridinartigem Geruch. Hygroscopisch; bei längerem Aufbewahren wird es etwas zersetzt.

Das Platinsalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit alkoholischem Platinchlorid in sternförmigen, orangegelben Krystallflocken. Unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich unter Zersetzung. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich, mit Natronlauge gekocht, setzt es metallisches Platin ab; die Zersetzungsprodukte riechen pyridinähnlich.

Das Pikrat bildet schöne, goldgelbe Nadeln, wenn man die Componenten in ätherischer Lösung zusammenbringt.

Die meisten andern Salze sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Methylpiperylazoniumjodid, $C_5H_{10}\cdot N_2H_2\cdot CH_3J$.

Piperylhydrazin verbindet sich sehr heftig mit Jodmethyl zu einer festen, weissen Masse; man verdünnt daher beide vor dem Zusammenbringen mit Aether und sorgt für gute Kühlung.

Krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, heissem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Scheidet von ca. 150° an Jod ab und schmilzt ungefähr bei 215° unter heftiger Gasentwicklung. Mit Silberoxyd entsteht das Ammoniumhydroxyd.

Benzylidenpiperylhydrazin, $C_5H_{10}N_2\cdot CH\cdot C_6H_5$.

Piperylhydrazin reagirt heftig mit Benzaldehyd und erstarrt zu einem Krystallkuchen.

Krystallisirt aus Alkohol in schönen, tafelförmigen Krystallen, schmilzt bei 62—63° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser. Mit Säuren gekocht zerfällt es in die Componenten.

Monobenzoylpiperylhydrazin, $C_5H_{10}\cdot N_2H\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Man versetzt die gut gekühlte ätherische Lösung von Piperylhydrazin (2 Mol.) allmählich mit einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid (1 Mol.).

Schöne, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 195—195·5° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Ligroïn und Alkohol, schwer in heissem Wasser.

Piperylsemicarbazid, $C_5H_{10}N_2H\cdot CO\cdot NH_2$, entsteht beim Erwärmen von Piperylhydrazinchlorhydrat mit überschüssigem Kaliumcyanat in wässriger Lösung.

Schöne, messbare Krystalle aus verdünnter, wässriger Lösung, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schmp. 135·5—136·5°.

Piperylsulfosemicarbazid, $C_5H_{10}N_2H\cdot CS\cdot NH_2$.

Man mischt 1 Thl. salzsaures Piperylhydrazin mit 1 Thl. Rhodanammonium und 2½ Thln. Alkohol, erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, filtrirt, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand auf 145—150° bis der Geruch nach Blausäure und Ammoniak aufhört.

Krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, die bei 167° schmelzen.

Piperylsulfocarbazid, $(C_5H_{10}\cdot N_2H)CS$, entsteht bei zweistündigem Erhitzen einer conc. alkoholischen Lösung von Piperylhydrazin (2 Thle.) mit Schwefelkohlenstoff (1 Thl.).

Schöne, durchsichtige Platten, die bei 181° constant schmelzen, sich leicht in Alkohol und Benzol lösen und in Wasser unlöslich sind.

Dipiperylsulfosemicarbazid, $C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot N\cdot C_5H_{10}$, aus länger aufbewahrtem Piperylhydrazin nach voriger Methode.

Schön ausgebildete Prismen, die bei 85·5° schmelzen, in Alkohol leicht sich lösen und in Aether fast unlöslich sind.

Tetrahydrochinolinhydrazin, s. Bd. II, pag. 543.

Tetrazone (53).

Als Tetrazone bezeichnet man eine Klasse von Körpern mit einer aus 4 Atomen bestehenden Stickstoffkette, welche sich bilden aus den unsymme-

trischen secundären Hydrazinen auf dem Wege der Oxydation durch Verkettung zweier Hydrazinmoleküle. Wie den Hydrazinen die hypothetische Stickstoff-Wasserstoffverbindung $H_2 = N - N = H_2$ zu Grunde liegt, so leiten sich die Tetrazone von einer solchen gleichfalls hypothetischen Verbindung $H_2 = N - N = N - N = H_2$ ab. Zu den Hydrazinen stehen sie in ähnlichem Verhältniss wie die Azoverbindungen zu den Aminbasen, wie auch die Oxydation von Anilin zu Azobenzol (GLASER) ein Analogon bildet für ihre Entstehung. Als Oxydationsmittel wendet man am besten gelbes Quecksilberoxyd an.

Die Tetrazone mit aromatischen Radicalen sind indifferente, die mit Radicalen der Methanreihe stark basische Verbindungen, die zum Theil in der Kälte durch oxydirende und gelinde reducirende Agentien sich nicht weiter verändern, im übrigen aber sehr unbeständig sind, beim Erhitzen heftig verpuffen und beim Erhitzen mit Säuren völlig zerfallen, indem sie die Hälfte ihres Stickstoffes als Gas entwickeln; dabei entstehen primäre und secundäre Aminbasen, während das bei Bildung der ersteren austretende Alkylradical zu Aldehyd oxydirt wird und so den zur Bildung der Aminbasen nöthigen Wasserstoff liefert. Mit Jod bilden die Tetrazone den Perjodiden der Alkoloïde ähnliche Verbindungen.

Tetraäthyltetrazon, $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2 = N - N = N - N = (C_2H_5)_2$ (54).

Man versetzt die kalte, wässrige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd bis dieses nicht mehr reducirt wird, filtrirt, wäscht mit wenig Alkohol nach, hebt die im Filtrat ölig abgeschiedene Base ab und trocknet sie über Chlorcalcium.

Farbloses Oel von eigenthümlichem, lauchartigem Geruch, welches selbst bei $-20°$ nicht erstarrt, leicht mit Wasserdämpfen destillirt, für sich aber selbst im Vacuum nicht flüchtig ist und bei 135—140° unter Gasentwicklung Zersetzung erleidet; rasch höher erhitzt verpufft es, wobei Stickstoff und Diäthylamin entsteht. Von Silbersalzen wird es schon in der Kälte oxydirt, mit Jod bildet es eine ölige, explosive Verbindung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht Stickstoff, Mono- und Diäthylamin und Aldehyd nach der Gleichung:



$$(C_2H_5)_4N_4 + H_2O = (C_2H_5)_2NH + C_2H_5 \cdot NH_2 + C_2H_4O + 2N.$$

Die Base wird in der Kälte von verdünnten Säuren leicht gelöst und durch Alkali wieder unverändert abgeschieden. Die Salze mit Mineralsäuren sind alle in Wasser leicht löslich und wegen ihrer Unbeständigkeit schwierig zu isoliren.

Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)_4N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, scheidet sich aus der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung in goldgelben, schmalen Prismen ab, die sich in der Kälte unverändert in Wasser lösen, beim Kochen der wässrigen Lösung aber völlige Zersetzung erleiden, wobei Stickstoff, Diäthylamin und Aldehyd entstehen.

Tetraäthyltetrazon-Quecksilberchlorid, $(C_2H_5)_4N_4 \cdot HgCl_2$, entsteht als weisser, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der essigsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid.

Dimethyldiphenyltetrazon, $C_{14}H_{16}N_4 = (C_6H_5)(CH_3)N - N = N - N(C_6H_5)(CH_3)$.

Man versetzt eine Lösung des Methylphenylhydrazins in Chloroform (8 Thln.) allmählich mit kleinen Mengen Quecksilberoxyd (wobei für gute Kühlung zu sorgen) bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, filtrirt, dampft ein und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Völlige Farblosigkeit erzielt man durch Versetzen der heissen, alkoholischen Lösung mit etwas Zinkstaub und sehr wenig Eisessig.

Farblose, feine Blättchen, die bei 133° unter Gasentwicklung schmelzen; bei grösseren Mengen erfolgt beim Erhitzen ziemlich heftige Verpuffung. Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure

tiefblau. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt unter Stickstoffentwicklung Zersetzung ein; constatirt wurde noch Methylanilin.

Ein Perjodid, dessen wahrscheinliche Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_4 \cdot J_4$, entsteht auf Zusatz von Jod zu der kalt gehaltenen Lösung des Tetrazons in Chloroform in schwarzen, mikroskopischen Nadeln; es ist sehr unbeständig und verpufft schon während des Trocknens bei Zimmertemperatur.

Diäthyldiphenyltetrazon, $C_{16}H_{20}N_4 = (C_6H_5)(C_2H_5)N-N=N-N(C_2H_5)(C_6H_5)$ (54), entsteht durch Oxydation des unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins mittelst Quecksilberoxyd oder des Basengemisches, wie es beim Behandeln von Phenylhydrazin mit Bromäthyl nach Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin und Diäthylphenylazoniumbromid erhalten wird.

Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen des monoklinen Systems, die bei 108° unter Zersetzung schmelzen.

Tetraphenyltetrazon, $C_{24}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2N-N=N-N(C_6H_5)_2$, entsteht bei Oxydation von Diphenylhydrazin in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung, am besten durch Schütteln mit gleichfalls sehr verdünnter, möglichst neutralen und gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid bis die Reactionsmasse krystallinisch erstarrt; daneben bildet sich Diphenylamin und ein blauvioletter Farbstoff.

Dipiperyltetrazon, $C_{10}H_{20}N_4 = (C_5H_{10})=N-N=N-N=(C_5H_{10})$.

Man erhält es quantitativ bei Oxydation von Phenylhydrazin mit Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat oder Bromwasser; geringe Mengen bilden sich schon beim Stehen der Base an der Luft. Am besten versetzt man die ätherische Lösung der Base allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd unter Kühlung $[2C_5H_{10} \cdot N \cdot NH_2 + 4HgO = (C_5H_{10})_2 \cdot N_4 + 2Hg_2O + 2H_2O]$. Der Rückstand des ätherischen Filtrates erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer weissen, krystallinischen Masse.

Löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 45° und destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In saurer Lösung erwärmt, zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung; dabei scheint neben Piperidin auch Pyridin gebildet zu werden.

Die Salze sind schwer darzustellen wegen der Unbeständigkeit beim Erwärmen mit Säuren.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{20}N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag, der über 70° verpufft und schon beim Stehen an der Luft sich zersetzt.

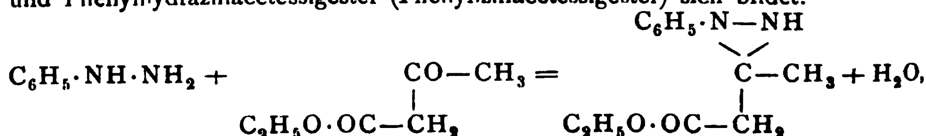
Ditetrahydrochinolintetrazon (s. Bd. II, pag. 543).

Anhang.

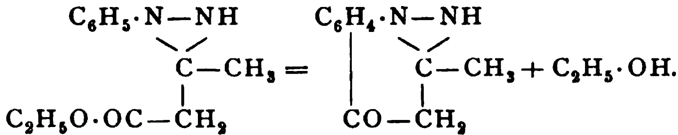
Chinizine (55).

Die primären Hydrazine der Benzolreihe zeigen ähnliche Reactionsfähigkeit wie das Anilin und dessen Homologe, die mit Acetessigester und ähnlichen Carboketonsäuren Chinolinderivate liefern. Bei den Hydrazinen erfolgt die Condensation mit Ketonsäuren noch glatter als bei den Aminbasen und wird es so besonders leicht ermöglicht, beliebig lange Ketten, wie sie eben zur nachherigen Ringschliessung erforderlich erscheinen mögen, an das Hydrazin anzufügen, um dann unter geeigneten Umständen die weitere Condensation — Bildung stickstoffhaltiger Ringe — zu veranlassen.

Dieser Condensationsprozess verläuft also in zwei Phasen, so am Phenylhydrazin und Acetessigester exemplificirt in der Weise, dass zunächst, wie mit allen Ketonsäuren, Vereinigung stattfindet, indem der Ketonsauerstoff mit 2 Wasserstoffatomen der stickstoffhaltigen Seitenkette des Hydrazins als Wasser austritt und Phenylhydrazinacetessigester (Phenylizinacetessigester) sich bildet:



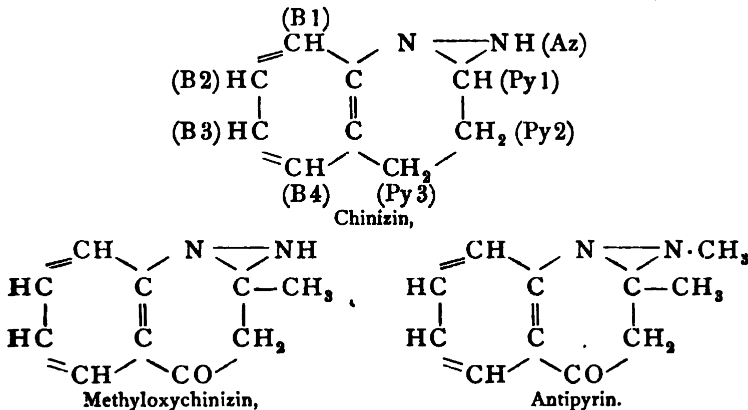
also der Art, dass zu dem gebildeten Wasser die Amid- und die Imidgruppe je ein Wasserstoffatom liefern und hierdurch ein eigenthümlicher Ring aus 1 Kohlenstoffatom und 2 Stickstoffatomen entsteht, wie ein solcher sich schon nach E. FISCHER im Phenylsulfocarbizin, $C_6H_5 \cdot N-NH$ / $C=S$, vorfindet. Dieser dreigliedrige Ring wurde Carbizingruppe genannt.



Der Phenylizinacetessigester erleidet nun beim Erhitzen auf 100° weitere Condensation, indem die Aethoxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns als Alkohol austritt:

$C_6H_5 \cdot N-NH$, $C-CH_3$, $C_2H_5O \cdot OC-CH_2$ = $C_6H_4 \cdot N-NH$, $C-CH_3 + C_2H_5 \cdot OH$, $CO-CH_2$.

Dieses Condensationsprodukt erscheint als Derivat eines vierfach hydrirten Chinolins, in welchem das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom nebst einem solchen am benachbarten Kohlenstoff im Pyridinring durch die zweiwerthige Imidgruppe —NH substituirt ist. Diese hypothetische Base wurde »Chinizin« genannt und demnach das Produkt der Condensation von Phenylhydrazin und Acetessigester Methyl-Oxy-Chinizin. Deren Constitution findet Ausdruck in folgenden Formeln:

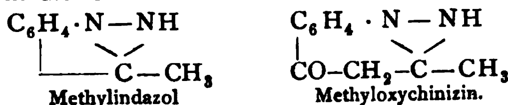


Chinizin,

Methyloxychinizin, Antipyrin.

Wie das Phenylhydrazin liefern auch andere primäre Hydrazine der aromatischen Reihe mit Acetessigester solche Condensationsprodukte, deren Zahl noch bedeutend vermehrt wird durch Anwendung substituirter Acetessigester, wie denn alle Carboketonsäuren der allgemeinen Formel $R_1-CO-CHR_2-COOR_3$ in diesem Sinne zu reagiren scheinen unter Bildung von Chinizinderivaten, während mit Doppelketonen die »Pyridazine« entstehen.

Die Chinizine sind sowohl hinsichtlich ihrer Constitution, wie auch in vielen charakteristischen Eigenschaften verwandt mit den Indazolen, mit denen sie auch jene Carbizingruppe gemeinschaftlich haben. Während aber bei der Indazolbildung die in Orthostellung befindliche Seitenkette mit der Hydrazingruppe zusammentritt, greift umgekehrt bei der Chinizinbildung die an die Stickstoffgruppe gebundene Kette in die Orthostelle des Benzols ein:



Methylindazol Methyloxychinizin.

Die Chinizine zeigen basischen und sauren Charakter zugleich, welch' letzterer hauptsächlich bedingt erscheint durch den Imidwasserstoff und verloren geht, sobald derselbe durch Alkylreste substituirt wird, was leicht beim Behandeln mit Jodalkyl geschieht; es entstehen so die Antipyrine. Die Chinizine sind ferner ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der zwei Moleküle zu Di-Chinizinen zusammentreten unter dem Einfluss oxydirender Agentien wie Salpetersäure oder salpetriger Säure. Merkwürdiger Weise spielt auch das Phenylhydrazin solche oxydirende Rolle trotz seiner so stark reducirenden Eigenschaften, doch nur solchen Chinizinen gegenüber, welche die dem Acetessigester entstammende Methylengruppe noch unbesetzt enthalten.

Methyl-Oxy-Chinizin (55), $C_{10}H_{10}N_2O$. 100 Grm. Phenylhydrazin werden zu 125 Grm. Acetessigester gegeben, das gebildete Wasser abgehoben, das ölige Condensationsprodukt noch etwa 2 Stunden auf 100° erwärmt und in Aether gegossen.

Krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen, aus verdünnter Lösung in strauchartig verzweigten Gebilden. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung entstehen sehr schöne, diamantglänzende Krystalle. Schmp. 127°; destillirt fast unzersetzt und ist Säure und Base zugleich, jedoch stärker saure Eigenschaften zeigend als das Carbostyril, mit dem es sonst hinsichtlich seiner Eigenschaften viel Aehnlichkeit hat. Die Lösung in Alkali giebt mit Schwermetallen charakteristische Niederschläge, so ein ultramarinblaues Kobaltsalz, ein orangegelbes Uransalz. Wird aber der Imidwasserstoff durch einen Alkylrest substituirt, so verschwinden diese sauren Eigenschaften, und die so erhaltenen Basen haben stark antipyretische Wirkung. Die Methylengruppe des Acetessigesters hat auch im Methyloxychinizin ihre meisten charakteristischen Eigenschaften beibehalten, wodurch eine auffallende Analogie dieser Base mit dem Pseudoindoxyl zu Tage tritt, das ja auch eine Imid- und eine solche Methylengruppe enthält. So condensirt die Methylengruppe des Methyloxychinizins noch mit Aldehyden und Ketonen und zeigt sich auch noch reactionsfähig gegen salpetrige Säure, welche Isonitrosomethyloxychinizin bildet; durch Metalle sind die Methylenwasserstoffe nicht mehr vertretbar. Auch die Neigung des Acetessigesters am Kohlenstoff der Methylengruppe zu Doppelmolekülen zu condensiren ist im Methyloxychinizin noch in hohem Grade vorhanden: beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 170° oder besser zum Sieden treten unter Verlust zweier Wasserstoffatome zwei Moleküle zum Di-Methyloxychinizin zusammen. Mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, geht das Methyloxychinizin über in Dichinizinblau; als Zwischenprodukt scheint Methyl-Dioxychinizin zu entstehen. Bei der Destillation mit Zinkstaub wurden Anilin und Benzol beobachtet, sowie leicht flüchtige Basen, die vielleicht die Produkte der Condensation von Methylhydrazin, $H_2N—NH·CH_3$, und Hydrazin, $H_2N—NH_2$, mit Methyläthylketon.

Isonitroso-Methyloxychinizin, $C_{10}H_9N_3O_2$, entsteht beim Versetzen einer sauren Lösung von Methyloxychinizin mit der berechneten Menge Natriumnitrit oder auch durch Condensation von Isonitrosoacetessigester mit Phenylhydrazin, am besten in Toluollösung bei Wasserbadtemperatur. Letztere Bildungsweise zeigt, dass der Eintritt der Nitrosogruppe in das Methyloxychinizin beim Behandeln mit Natriumnitrit in der Methylengruppe stattfindet.

Schöne, orangegelbe Nadeln aus Essigsäure, die bei 137° schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Es besitzt stark saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien mit rother Farbe.

Isonitroso-Methyldioxychinizin, $C_{10}H_9N_3O_3$ (Az-Oxy-Py-1 Methyl-2 Isonitroso-3 Oxy-Chinizin), bildet sich bei der Oxydation der vorigen Verbindung mittelst Salpetersäure oder auch überschüssiger salpetriger Säure, sowie aus Methyloxychinizin in alkalischer Lösung durch überschüssiges Natriumnitrit und Eintragen in verdünnte Schwefelsäure.

Glänzende Prismen aus Alkohol; Schmp. 135°. Unlöslich in Säuren; Alkalien lösen mit gelber Farbe.

Dimethyloxychinizin, Antipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O$ (Az-Methyl-Py-1 Methyl-3 Oxy-Chinizin), wird gebildet beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100°. Man entfärbt die Reactionsmasse durch Kochen mit schwefliger Säure, destillirt den Alkohol ab, macht die Base mit concentrirter Natronlauge frei und nimmt sie mit viel Aether auf.

Krystallisirt aus Aether oder Toluol in schönen, glänzenden Blättchen, die bei 113° schmelzen. Es zeichnet sich von allen Chinizinderivaten durch seine Löslichkeit in Wasser aus; auch in Alkohol, Benzol und Chloroform löst es sich leicht, schwer in Aether und Ligroïn. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Salpetrige Säure erzeugt in verdünnten Lösungen eine sehr charakteristische, blaugrüne Färbung, in concentrirten dagegen Abscheidung derber, grüner Krystalle. Mit 30 proc. Salzsäure erhitzt, wird das Antipyrin völlig zerstört; dabei treten Ammoniak, Methylamin und Anilin auf. Mit Zinkstaub destillirt liefert es Anilin und Benzol gleich dem Methyloxychinizin und ferner eine Base, die wahrscheinlich Methylizinmethyläthylketon ist.

Wegen seiner antifebrilen Wirkung wird das Antipyrin jetzt vielseitig in der Therapie angewendet; seine leichte Löslichkeit sowie das Fehlen unangenehmer Nebenwirkungen verleihen ihm besondere Vorzüge.

Isonitroso-Antipyrin, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, entsteht auf Zusatz einer berechneten Menge von Natriumnitrit zu einer sauren Antipyrinlösung in grünen Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Essigsäure und Alkalien, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Aether. Bei ca. 200° verpufft es; bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht anscheinend Amido- oder Oxyantipyrin.

Nitro-Antipyrin, $C_{11}H_{11}N_3O_3$. In conc. ausgekochter Salpetersäure löst sich Antipyrin unverändert, bei gelindem Erwärmen indess tritt lebhafte Reaction ein unter blutrother Färbung. Wasser fällt die Reactionsmasse als einen Brei feiner, weisser Nadeln. In gleicher Weise entsteht das Nitroantipyrin aus dem Isonitrosoantipyrin, hat also die Nitrogruppe an derselben Stelle wie die Nitrosogruppe, d. h. am Methylen.

Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in starker Salz- und Salpetersäure; es schmilzt bei 270—280°.

Benzylidendiantipyrin, $C_{29}H_{28}N_4O_2$, wird gebildet aus 2 Mol. Antipyrin mit 1 Mol. Benzaldehyd unter Wasseraustritt beim Uebergiessen einer Lösung von Antipyrin in Benzaldehyd mit conc. Salzsäure; die Masse erstarrt nach kurzer Zeit zum salzsauren Salz der Base, dessen heisse, schwach saure Lösung beim Eintragen in verdünnte Natronlauge die Base als rasch erstarrendes Oel abscheidet.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Aether in schönen, diamantglänzenden Krystallen; Schmp. 201°.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in langen, seideweichen, verfilzten Nadeln ab.

Di-Methyloxychinizin, $C_{20}H_{18}N_4O_2$, entsteht durch Condensation von Phenylhydrazin (2 Mol.) mit Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.) oder aber durch kurzes Erhitzen einer Lösung von Methyloxychinizin in Phenylhydrazin, indem hierbei Phenylhydrazin unter Zerfall in

Anilin und Ammoniak je einem Methyloxychinizinmolekül ein Atom Wasserstoff (der Methylengruppe) entzieht und die beiden Methyloxychinizinmoleküle mit den nun freien Valenzen zusammentreten.

Fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ausser in Alkali. Man fällt die alkalische Lösung wiederholt mit Essigsäure und wäscht mit Wasser und Alkohol. Stark elektrisches Pulver, das bei dem Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht schmilzt. Es besitzt die meisten Eigenschaften des Methyloxychinizins, ist Säure und Base zugleich, indess werden seine Salze mit Säuren durch Wasser zerlegt. Die Lösung in Alkali wird durch Kohlensäure gefällt. Durch Oxydation liefert es Dichinizinblau.

Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht Di-Antipyrin, $C_{22}H_{22}N_4O_2$, das bei 250° schmilzt; mit Jodäthyl entsteht die entsprechende Aethylverbindung, $C_{24}H_{26}N_4O_2$, die bei 240—250° schmilzt. Diese Basen unterscheiden sich von Antipyrin durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze.

Die Lösung des Natriumsalzes wird durch Silber-, Quecksilberoxyd- und -oxydul-, Blei- und Nickelsalze weiss, durch Kupfersalze tiefblau, Uransalze braunroth, Kobaltsalze blaugrün, durch Eisenoxydulsalze stahlblau und durch Eisenoxydsalze schwarzbraun gefällt.

Dichinizinblau, $C_{20}H_{16}N_4O_2$, entsteht aus dem vorigen Körper bei Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure unter Verlust zweier Wasserstoffatome nach der Gleichung $C_{20}H_{18}N_4O_2 + O = C_{20}H_{16}N_4O_2 + H_2O$. Da die Antipyrine diese Reaction nicht zeigen, so entstammen die beiden als Wasser austretenden Wasserstoffatome den beiden Imidgruppen, deren Stickstoffatome in Azobindung treten. Dichinizinblau bildet sich auch aus Methyloxychinizin sowie dessen Nitrosoderivat beim Behandeln mit Salpetersäure.

Darstellung. Man versetzt die alkalische Lösung von Di-Methyloxychinizin mit überschüssigem Natriumnitrit, giesst in verdünnte Schwefelsäure, filtrirt die blauen Flocken ab und krystallisirt aus Chloroform.

Feine Nädelchen; unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Chloroform und conc. Schwefelsäure mit prachtvoll indigoblauer Farbe. Durch Reduction mit Zink und Essigsäure oder Natriumamalgam wird Di-Methyloxychinizin zurückgebildet.

Phenylhydrazin und Methyl- und Aethyl-Acetessigester.

Py-1, 2Dimethyl-3Oxychinizin, $C_{11}H_{12}N_2O$, isomer mit Antipyrin und den Tolu-Methyloxychinizinen, entsteht aus Phenylhydrazin und Methylacetessigester beim Erhitzen auf 140°.

Krystallpulver; Schmp. 127—132°. Gleicht ganz dem Methyloxychinizin, ist Säure und Base zugleich, liefert mit Jodmethyl ein Antipyrin vom Schmp. 84°, nicht aber mit überschüssigem Phenylhydrazin ein Dichinizin, da ein Wasserstoff der Methylengruppe schon durch Methyl vertreten. Durch oxydirende Agentien wie salpetrige Säure treten 2 Mol. unter Verlust je eines Wasserstoffatomes der Imidgruppe am Stickstoff der letzteren in Azobindung, eine Reaction, die sehr an die leichte Bindung der Tetrazone durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf secundäre Hydrazine erinnert und bei allen einfachen Chinizinen beobachtet wird, in deren Methylengruppe Alkylreste eingetreten sind. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung entsteht also

Azodimethyloxychinizin, $C_{22}H_{22}N_4O_2$. Schöne, centimeterlange Prismen aus Eisessig; Schmp. 164°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; destillirt unzersetzt.

α-Methyl-β-Aethyl-γ-Oxychinizin, $C_{12}H_{14}N_2O$, aus Phenylhydrazin und Aethyl-

acetessigester. Krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwierig in Aether und Ligroin. Die Krystalle aus Aether schmelzen bei 108°.

Azo-Methyläthyloxychinizin, $C_{24}H_{26}N_4O_2$, entsteht ebenso wie das Azo-Dimethyloxychinizin, krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 160°.

Phenylhydrazin und Acet- und Succinylo-Bernsteinsäureester.

Methyloxychinizin-Essigsäureester, $C_{14}H_{16}N_2O$, bildet sich aus Phenilizin-Acetbernsteinsäureester (s. pag. 198) durch Erhitzen auf 150° im Oelbad. Die Krystalle aus Ligroin schmelzen bei 138°.

Methyloxychinizin-Essigsäure, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, entsteht durch Kochen des vorigen mit 10proc. Schwefelsäure und Neutralisiren mit Alkali. Schöne, gelbe Krystalle aus Wasser, die bei 178° schmelzen.

Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester, $C_{22}H_{22}N_4O_3$, entsteht neben Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester (s. pag. 198) und Dichinizinohydrobenzol und wird dem Gemenge durch Toluol entzogen.

Krystallisirt aus Toluol in gelben Nadeln, die bei 211—212° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkali mit gelber, in Säuren mit rosa Farbe. Die saure Lösung oxydirt sich schon an der Luft.

Dichinizinohydrobenzol, $C_{20}H_{16}N_4O_2$, das Hauptprodukt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureester, wird am reinsten erhalten bei mehrstündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung; nach eintägigem Kochen ist es frei von den anderen Produkten und hat sich als gelbes, krystallinisches Pulver abgeschieden.

In den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslich; es theilt die meisten Eigenschaften des Methyloxychinizins, löst sich in Alkali und Ammoniak mit purpurrother Farbe und wird daraus durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder abgeschieden. Auch in starken Säuren ist es löslich. Wie alle Chinizine giebt es Alkylsubstitutionsprodukte, die den Antipyrinen entsprechen und durch Oxydation einen blauen Farbstoff.

Dimethyldichinizinohydrobenzol, $C_{22}H_{20}N_4O_2$, bildet sich bei mehrstündigem Kochen einer methylalkoholischen Lösung des Natriumsalzes von Dichinizinohydrobenzol mit überschüssigem Jodmethyl.

Gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Toluol, ebenso in Säuren. In den meisten übrigen Lösungsmitteln löst es sich schwer oder gar nicht. Die Lösungen in Toluol und Chloroform zeigen prachtvolle Fluorescenz, an Uranglas erinnernd.

Diäthyldichinizinohydrobenzol ist dem vorigen ähnlich.

Dichinizinohydrobenzolblau, $C_{20}H_{14}N_4O_2$. Reines Dichinizinohydrobenzol wird in Alkali gelöst, mit Natriumnitrit versetzt und schwach angesäuert. Die abgeschiedenen blauen Flocken nimmt man mit Chloroform auf. Salpetrige Säure verändert den Körper nicht. Er sublimirt beim Erhitzen wie Indigo theilweise unzersetzt mit purpurrothem Dampf und Bildung eines blauen Sublimats von unveränderter Substanz, wie solches auch entsteht beim trocknen Erhitzen von Dichinizinohydrobenzol.

Tolyl-, Cumyl- und Naphtylhydrazine und Acetessigester.

o-Tolu-Methyloxychinizin, $C_{11}H_{12}N_2O$, entsteht durch Condensation gleicher Moleküle o-Tolylhydrazin und Acetessigester. Krystallisirt aus Alkohol; schmilzt bei 183°.

o-Tolu-Dimethyloxychinizin bildet sich aus dem vorigen durch Erhitzen mit Jodäthyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100°. Schöner Körper vom Schmp. 96—97°.

p-Tolu-Methyloxychinizin, aus p-Tolylhydrazin und Acetessigester, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 140°.

p-Tolu-Dimethyloxychinizin, aus p-Tolu-Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol, bildet schöne Krystalle, die bei 137° schmelzen.

Pseudocumyl-Methyloxychinizin (67), $C_{13}H_{16}N_2O$, entsteht beim Er-

hitzen von Pseudocumylizinacetessigester (s. pag. 204) auf 130—140°. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Krystallen; Schmp. 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und warmer Salzsäure. Uranylnitrat erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben, voluminösen Niederschlag.

Das Chlorhydrat bildet feine, weisse Nädelchen.

Isonitrosopseudocumyl-Methyloxychinizin, $C_{12}H_{15}N_3O_2$, scheidet sich sofort als gelbe, schaumartige Masse ab beim Versetzen einer sauren Lösung der vorigen Verbindung mit Natriumnitrit. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, strauchartig verzweigten Nädelchen; Schmp. 156°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Bei Behandlung mit Salpetersäure erhält man das farblose Isonitroso-Pseudocumylmethyldioxychinizin.

Pseudocumyldimethyloxychinizin, Pseudocumyl-Antipyrin (67), $C_{14}H_{18}N_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Pseudocumylmethyloxychinizin mit Jodmethyl und Alkohol auf 100°. Krystallisirt aus Aether in schwach gefärbten Nädelchen; Schmp. 105—106°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit Benzaldehyd entsteht ein in weissen Nädelchen krystallisirendes Condensationsprodukt.

α-Naphto-Methyloxychinizin schmilzt bei 190°.

β-Naphto-Methyloxychinizin, $C_{14}H_{12}N_2O$, entsteht durch Condensation von β-Naphtylhydrazin und Acetessigester. Krystallisirt aus Alkohol oder Benzol; Schmp. 190°. Mit Phenylhydrazin im Ueberschuss entsteht ein Dichinizinderivat, das Di-β-Naphtomethyloxychinizin.

β-Naphto-Dimethyloxychinizin, aus dem vorigen und Jodmethyl, schmilzt bei 129°, ist in Wasser sehr schwer löslich und destillirt nicht unzersetzt.

Pyridazine (56).

Die Vereinigung von Phenylhydrazin mit Ketonen oder Ketonsäuren erfolgt bekanntlich in der Weise, dass gleiche Moleküle unter Austritt von einem Mol. Wasser sich vereinigen. Mit Doppelketonen vereinigen sich dementsprechend zwei Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Mol. Wasser oder ebenfalls gleiche Moleküle unter Austritt von einem Mol. Wasser, indem der eine Ketonsauerstoff intakt bleibt. Erfolgt aber die Condensation in der Weise, dass gleiche Moleküle von Phenylhydrazin und einem Doppelketon unter Austritt von zwei Mol. Wasser sich verbinden, so entstehen Körper, welche in ihrer Bildungsweise wie in ihrem Verhalten nahe stehen den aus Diacetbernsteinsäureester und primären Aminbasen sich bildenden Pyrrolderivaten. Sie wurden als »Pyridazine« bezeichnet im Hinblick darauf, dass denselben wahrscheinlich ein aus 4 Kohlenstoffatomen und 2 Stickstoffatomen bestehender sechsgliedriger Ring zu Grunde liegt.

Phenyl-Dimethylpyridazindicarbonsäureester, $C_6H_7N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$, entsteht aus Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester nach der Gleichung $C_{12}H_{18}O_6 + C_6H_8N_2 = C_{18}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$. Krystallisirt aus Ligroïn in hübschen Prismen, die bei 127° schmelzen.

Phenyl-Dimethylpyridazindicarbonsäure, $C_6H_7N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (CO_2H)_2$, entsteht durch Verseifen des vorigen Esters mittelst alkoholischem Kali und Zersetzen des in Alkohol unlöslichen neutralen Kalisalzes mit heisser Essigsäure, wobei sie in hübschen Nadeln auskrystallisirt.

Phenyl-Dimethylpyridazin, $C_4H_3N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)_2$, destillirt beim Erhitzen der vorigen Säure über 220° im Metallbade, wobei stürmische Kohlensäureentwicklung stattfindet, als schwach rothes Oel, das in der Vorlage erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse.

Es besitzt ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und färbt sich an der Luft roth. Die Dämpfe besitzen einen beissenden Geruch und färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Schmelzp. 82°; Siedep. 176°. Löslich in starken Säuren, ganz unlöslich in Wasser und Alkali. In seinem ganzen Verhalten schliesst es sich nahe an die am Stickstoff substituirten Dimethylpyrrole an und wird beim Kochen mit Säuren sehr schwer in eine dem Pyrrolroth ähnliche Masse verwandelt.

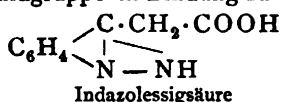
Als Diphenylmethylpyridazin, $C_4H_2N_2(C_6H_5)_2\cdot CH_3$, kann vielleicht der in ähnlicher Weise durch Condensation von Phenylhydrazin und Acetophenonaceton erhaltene Körper, $C_{17}H_{16}N_2$ (57), angesehen werden. Er bildet sich beim Vermischen der Componenten und gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade nach der Gleichung $C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O$.

Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist oder aus Benzol in gelben, glänzenden Blättchen, welche zwischen 154—155° schmelzen.

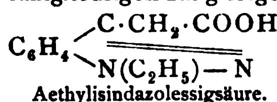
Indazole und Isindazole (58).

Nach der von BAEYER aufgestellten Regel verbindet sich die in Orthostellung befindliche Amidogruppe leicht mit dem zweiten oder dritten Kohlenstoffatom einer Seitenkette, wenn sich dort eine Carboxyl- oder Carbonylgruppe befindet. So entstehen Anhydride unter Bildung von 5- resp. 6gliedrigen Ringen. Bei den Hydrazinen der Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure ist die Möglichkeit einer solchen Ringschliessung eine doppelte, je nachdem das Carboxyl mit dem ersten, dem Imidstickstoff zusammentritt und so obiger Regel entsprechend einen sechsgliedrigen Ring, ein amidirtes Carbostyril resp. Hydrocarbostyril, bildet oder mit dem zweiten, dem Amidstickstoff in Bindung tritt, wodurch ein siebengliedriger Ring entsteht. Der Versuch hat gezeigt, dass stets der erstere Fall eintritt, falls hierzu die Bedingungen überhaupt vorhanden sind. Ist indess der Wasserstoff der Imidgruppe durch Alkylreste vertreten, so findet — bei der Hydrazinhydrozimmtsäure wenigstens — die Bildung eines siebengliedrigen Ringes statt; so entsteht das Aethylhydrocarbazostyril.

Aber noch eine ganz andere Condensation findet statt bei den o-Hydrazinderivaten der Zimmtsäure, welche in der Seitenkette die reactionsfähige Gruppe —CH=CH— enthalten. Während nämlich das Carboxyl völlig intact bleibt, tritt mit der grössten Leichtigkeit bei der Hydrazinzimmtsäure das direct am Benzolkern gebundene Kohlenstoffatom der Seitenkette mit beiden Stickstoffatomen der Hydrazingruppe, bei der Aethylhydrazinzimmtsäure mit dem Stickstoffatom der Amidgruppe in Bindung zu einem fünfgliedrigen Ring folgendermaassen:



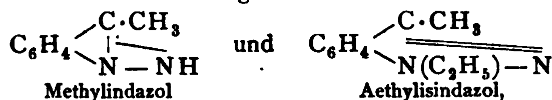
Indazolessigsäure



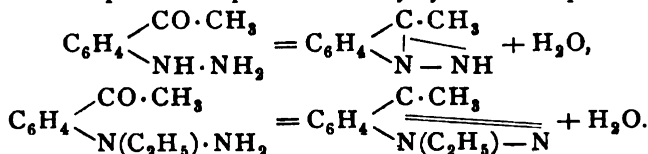
Aethylisindazolessigsäure.

Beide Körper bilden sich so leicht, dass die Aethylhydrazinzimmtsäure selbst noch gar nicht isolirt werden konnte, indem sie spontan schon an der Luft diese Condensation erleidet in allerdings noch nicht aufgeklärter Weise, und auch die Hydrazinzimmtsäure sich analog verhält und in alkalischer Lösung ebenfalls schon durch den Sauerstoff der Luft und sogar bei Gegenwart reducirender Agentien zwei Wasserstoffatome verliert: $C_9H_{10}N_2O + O = C_9H_8N_2O + H_2O$. Vielleicht entsteht zuerst eine Hydrazinbenzoylessigsäure: $C_6H_4{<}{}^{CO\cdot CH_2\cdot COOH}_{NH\cdot NH_2}$, die dann spontan unter Wasserabspaltung in obiges Anhydrid übergeht. Die beiden so aus

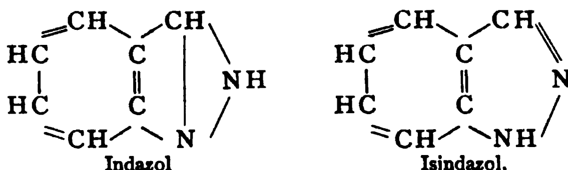
der Hydrazin- resp. Aethylhydrazinzimmtsäure entstandenen Körper geben beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab und gehen über in die basischen Verbindungen:



welche auch direkt und spontan entstehen unter Abspaltung von Wasser aus dem o-Hydrazinacetophenon resp. dem o-Aethylhydrazinacetophenon:



Ihrer Constitution nach sind diese Körper aufzufassen als Derivate der Verbindungen:



die dem Indol ähnliche Structur zeigen und deshalb »Indazol« resp. »Isindazol« genannt wurden, da sie als Indol aufgefasst werden können, in dem eine Methingruppe durch NH resp. N vertreten ist.

Die Indazole und Isindazole sind Körper von basischem Charakter, die nicht mehr die leichte Oxydirbarkeit der Hydrazine theilen, gegen oxydirende Agentien sogar eine weit grössere Beständigkeit zeigen als das Indol und seine Derivate.

Indazole.

Indazol, $C_7H_6N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ | \\ N-NH\end{matrix}\right.$, gewinnt man durch Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure, wobei Essigsäure destillirt; die Operation ist beendet, sobald das Aufschäumen und Blasenwerfen aufhört. Das Indazol wird hierbei als schwach gelbes Oel erhalten, welches bei höherer Temperatur gleichfalls destillirt und beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Aus der wässrigen, mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt es in farblosen, feinen Nadeln.

Grosse, gut ausgebildete Krystalle aus Aether; Schmelzp. 146·5°. Es sublimirt schon auf dem Wasserbade sehr rasch und destillirt unzersetzt bei 269—270°; beim Erhitzen verbreitet es resorcinähnlichen Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkalien. Gegen Oxydationsmittel ist das Indazol beständig; FEHLING'sche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt. Mit Säuren bildet es Salze, die indess sehr leicht Dissociation erleiden, mit Natriumnitrit entsteht eine Nitrosoverbindung. In der wässrigen Lösung entstehen durch Silbernitrat und Quecksilberchlorid krystallisirte Verbindungen.

Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als röthliches Oel nieder. Die alkoholische Lösung wird durch Aether in bräunlich gefärbten Kryställchen gefällt.

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in warzenförmigen Aggregaten; es wird schon beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Das Sulfat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base beim Neutralisiren mit Schwefel-

säure auf Zusatz von Aether in farblosen, warzenförmig vereinigten Kryställchen. In wässriger Lösung wird es dissociirt.

Das Pikrat scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz gleichfalls ätherischer Lösung von Pikrinsäure nach einiger Zeit in gelben, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen ab.

Nitrosoindazol, $C_7H_5N_3O$, entsteht auf Zusatz von Natriumnitrit zur schwach sauren Lösung der Base in gelben Nädelchen. Krystallisirt aus warmem Ligroïn in goldgelben, spiessigen Nadeln; Schmp. 73—74°. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird theilweise dissociirt unter Rückbildung von Indazol.

Monobromindazol, $C_7H_5N_2Br$, bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen von Monobromindazolcarbonsäure mit ca. 20 Thln. Wasser während 4 Stunden auf 200°. Man fällt mit Alkali, zieht mit Aether aus und krystallisirt aus Wasser.

Farblose, zolllange, dünne Nadeln vom Schmp. 124°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, noch leichter in heisser Natronlauge.

Dibromindazol, $C_7H_4N_2Br_2$, entsteht als voluminöser Niederschlag beim Versetzen der warmen wässrigen Lösung von Monobromindazol mit Bromwasser; ferner entsteht es aus Indazol und überschüssigem Brom oder aus der Bromindazolcarbonsäure beim Behandeln mit Bromwasser.

Krystallisirt aus warmem verdünntem Alkohol in feinen, zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, aus Chloroform in langen, farblosen, verfilzten Nadeln, die bei 239—240° schmelzen und bei wenig höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und warmem Chloroform, unlöslich in heissem Wasser und in Säuren, leicht und in grosser Menge löslich in heisser Natronlauge, woraus es sich unverändert in langen, verfilzten Nadeln abscheidet. Beim längeren Behandeln der heissen alkalischen Lösung mit Natriumamalgam wird Indazol zurückgebildet. Kaliumpermanganat wirkt schon in der Kälte, Chromsäure dagegen auch in kochender Eisessiglösung nicht ein. Während das Brom im Monobromindazol im Benzolkern befindlich, ist beim Dibromindazol das zweite Bromatom wohl an den Kohlenstoff der Seitenkette getreten, da die Indazolessigsäure mit Bromwasser nur ein Monobromid bildet und die Bromindazolcarbonsäure bei Aufnahme des zweiten Brom zugleich Kohlensäure abspaltet.

Aethylindazol, $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N-N(C_2H_5)}\rangle$. Der Imidwasserstoff des Indazols kann leicht durch Aethyl vertreten werden. Man erhitzt Indazol mit der doppelten Menge Jodäthyl 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°. Das Reactionsprodukt wird in wässriger Lösung mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers bleibt ein schwach braunes Oel von aromatischem und indazolähnlichem Geruch, das nicht fest wird. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser leichter löslich als Indazol und wird in saurer Lösung von Natriumnitrit nicht angegriffen. Quecksilberchlorid erzeugt in wässriger Lösung von Aethylindazol einen aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Von den Salzen des Aethylindazols sind am schönsten das Sulfat und das Pikrat.

Das Sulfat fällt in feinen, rein weissen Nadeln aus der schwefelsauren alkoholischen Lösung der Base bei Zusatz von Aether. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es schmilzt bei 150—152°, wird aber schon bei 138° weich.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure in hübschen, rhomboïdisch geformten Blättchen aus. Krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in niedlich verzweigten Krystallaggregaten.

Methylindazol, $C_8H_8N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad \\ N-NH \end{matrix}\right.$, entsteht durch trockene Destillation der Indazolessigsäure oder aus der o-Hydrazinverbindung des Acetophenons. Man diazotirt das o-Amidoacetophenon in conc. salzsaurer Lösung und giesst die Lösung der Diazoverbindung in kalt gesättigte Lösung von Natriumsulfit. Die Farbe schlägt bald aus Roth in Gelb um, indem das diazosulfonsaure Salz in das hydrazinsulfonsaure übergeht unter dem Einfluss der schwefligen Säure und die Lösung zeigt nun stark reduzirende Eigenschaften. Zur Beschleunigung der Reduction schüttelt man die stets sauer zu erhaltende Lösung mit Natriumamalgam, giesst vom Quecksilber ab, versetzt mit $\frac{1}{8}$ Vol. conc. Salzsäure, kocht 10 Minuten, übersättigt mit Natronlauge und extrahirt mit Aether. Letzterer hinterlässt eine braune krystallinische Masse, die durch Destillation gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt wird.

Krystallisirt aus Wasser in farblosen, zolllangen, dünnen Nadeln, welche sich leicht röthlich färben, schmilzt bei 113° und siedet unzersetzt bei 280—281°, wobei das Destillat sofort krystallinisch erstarrt. Es sublimirt in geringem Masse schon auf dem Wasserbade und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und fast nicht in conc. Alkalien. Die ätherische Lösung der Base hinterlässt sehr schön ausgebildete Krystalle beim Verdunsten. Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung des Methylindazols einen dem Dibromindazol ähnlichen, schwach gelben Niederschlag, der aus seiner Lösung in Chloroform mittelst Ligroïn in farblosen Nadeln abgeschieden wird. Durch salpetrige Säure entsteht eine Nitrosoverbindung.

Das Methylindazol geht wie das Indazol mit einigen Metallsalzen Verbindungen ein.

Die Quecksilberverbindung entsteht beim Vermischen der Base mit überschüssigem Quecksilberchlorid in heisser wässriger Lösung und krystallisirt aus Wasser in feinen, farblosen, meist sternförmig vereinigten Nädelchen; leicht löslich in Alkohol.

Die Silbernitratverbindung krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln.

Die Salze mit Säuren sind beständiger als die des Indazols.

Das Chlorhydrat, $C_8H_8N_2\cdot HCl$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei Zusatz von viel Aether zur alkoholischen Lösung fällt das Salz in prächtig glänzenden, verfilzten Nadeln aus, die bei 177° schmelzen. Die wässrige Lösung wird erst beim Kochen dissociirt.

Das Sulfat ist weniger schön und fällt aus der schwefelsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Aether in kugeligen, aus feinen Nädelchen bestehenden Aggregaten.

Das Pikrat entsteht als gelbes, krystallinisches Pulver beim Mischen der Componenten in alkoholischer oder ätherischer Lösung. Verfilzte Nadeln aus Alkohol.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in hübschen Nädelchen, die beim Erwärmen mit Wasser Zersetzung erleiden.

Nitrosomethylindazol, $C_8H_7N_3O$, entsteht in gekühlter salzsaurer Lösung der Base durch Natriumnitrit als gelber Niederschlag. Es krystallisirt aus Ligroïn in hübschen, gelben Nädelchen, die bei 60·5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig.

Methylindazolsulfonsaures Natron, $C_6H^4\left\langle\begin{matrix} C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad \\ N-N\cdot SO_3Na \end{matrix}\right.$. Durch Diazotiren von o-Amidoacetophenon und Eintragen in Natriumsulfit entsteht eine Lösung des hydrazinsulfonsauren Salzes, aus der sich bald in farblosen, glänzenden, die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllenden Blättchen das methylindazolsulfonsaure Natron abscheidet. Leicht löslich in heissem Wasser, auch in kaltem reichlich löslich, unlöslich in Natronsalzlösungen. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht es über in Methylindazol und Schwefelsäure. Es wird von Fehling'scher Lösung und salpetriger Säure nicht verändert.

Dimethylindazol, $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\cdot CH_3 \\ | \\ N - N\cdot CH_3\end{array}\right.$, erhält man durch Erhitzen von Methylindazol mit der doppelten Menge Jodmethyl auf 100° während 4 Stunden, Abscheiden der Base mit Aetznatron und Aufnehmen mit Aether. Der Aether hinterlässt beim Abdunsten ein gelbliches Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Aus Wasser scheidet sich die Base zuerst ölig ab, erstarrt aber in Kürze völlig zu farblosen Blättchen, die bei 79—80° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und heissem Wasser; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Das Sulfat ist von den Salzen am schönsten und fällt als voluminöser, aus verfilzten Nädelchen bestehender Niederschlag beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit nicht überschüssiger Schwefelsäure. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, verfilzten Nadeln.

Das Pikrat entsteht als dicker, gelber Niederschlag beim Vermischen der Componenten in ätherischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen.

Das Platinsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schwach gelben, spiessigen Nadeln.

Aethylmethylindazol, $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\cdot CH_3 \\ | \\ N - N\cdot C_2H_5\end{array}\right.$, wird wie das vorige mittelst Jodäthyl erhalten, krystallisirt indess nicht.

Oelig, mit Wasserdämpfen flüchtig und in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Salze des Aethylmethylindazols sind etwas beständiger als die des Methylindazols.

Das Chlorhydrat scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab beim Einleiten trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Base. Die alkoholische Lösung wird durch Aether in farblosen, büschelförmig vereinten Nädelchen gefällt; die wässrige Lösung wird beim Erwärmen nicht dissociirt.

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in langen, flachen Nadeln.

Das Sulfat erhält man in dünnen, reinweissen Nädelchen beim Versetzen der schwefelsauren alkoholischen Lösung der Base mit Aether. In Wasser und Alkohol äusserst löslich.

Indazolessigsäure, $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ N - NH\end{array}\right.$, entsteht leicht bei gelinder Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure in noch nicht aufgeklärter Weise. Schon der Sauerstoff der Luft bewirkt diesen Uebergang, sogar in Gegenwart von Reductionsmitteln wie Natriumamalgam beim Versuch der Ueberführung von o-Hydrazinzimmtsäure in die hydrirte Säure. Auch das diazozimmtsulfonsaure Natron geht durch warme Salzsäure unter Verlust seiner Sulfongruppe in Form von Schwefelsäure leicht in die Indazolessigsäure über.

Man oxydirt zu diesem Zweck das o-hydrazinzimmtsulfonsaure Natron mit Quecksilberoxyd, isolirt mittelst Aether-Alkohol das gebildete diazozimmtsulfonsaure Salz, erwärmt letzteres mit Salzsäure und scheidet die entstandene Indazolessigsäure als Kupfersalz ab. Am besten geschieht die Darstellung durch Schütteln der alkalischen Lösung von o-Hydrazinzimmtsäure mit Luft in einer Flasche bis ihre Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, verschwunden ist. Versetzt man nun mit Salzsäure, so scheidet sich die Indazolessigsäure als Krystallbrei ab.

Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, meist gelblich gefärbten, zu Drusen vereinten Nadeln, die bei 168—170° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Aether, sehr schwer oder gar nicht löslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht sie unter Ab-

gabe von Kohlensäure in Methylindazol über. Mit Brom entsteht ein Monobromprodukt, mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung. Sie bildet mit Alkalien und mit Säuren Salze; letzteren wird sie in wässriger Lösung durch Aether entzogen.

Das Kupfersalz, $(C_9H_7N_2O_2)_2Cu + 2H_2O$, ist sehr charakteristisch und fällt aus schwach salz- oder essigsaurer Lösung mit Kupferacetat als blassgrüner, schleimiger, auch in heissem Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus. Etwas löslich in Alkohol und daraus in feinen, grünen Nädelchen krystallisirend, welche im Vacuum getrocknet ein äusserst leichtes Pulver geben.

Silbernitrat, Bleiacetat, Mercurichlorid und Mercuronitrat erzeugen in der wässrigen Lösung der Säure weisse Niederschläge, die sich in heissem Wasser lösen.

Das Chlorhydrat fällt aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure in schwachgefärbten Krystallkörnern; seine wässrige Lösung wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

Nitrosoindazolessigsäure, $C_9H_7N_3O_3$, bildet sich beim Versetzen einer kalten, sehr verdünnten schwefelsauren Lösung von Indazolessigsäure mit 4 procentiger Natriumnitritlösung und scheidet sich beim längeren Stehen in goldgelben, feinen Nädelchen ab, die sich bei 96° ohne vorher zu schmelzen unter energischer Gasentwicklung zersetzen.

Krystallisirt aus Essigester in gelben Kryställchen, welche erst bei 123° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Alkalien, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird die Indazolessigsäure regenerirt.

Monobromindazolessigsäure, $C_9H_7N_2O_2Br$, enthält das Brom im Benzolkern und entsteht durch Einwirkung derselben Gewichtsmenge Brom auf Indazolessigsäure in alkalischer, sowie saurer Lösung.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in farblosen verfilzten Nadeln, die bei 200° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Schwer löslich in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem, ganz wenig in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Alkohol und heissem Eisessig. In essigsaurer Lösung entsteht durch Kupferacetat ein blassgrüner, auch in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.

Monobromindazolcarbonsäure, $C_6H_3Br\langle{}^{C\cdot COOH}_{N-NH}\rangle$ (C·COOH und N—NH ringförmig verbunden), entsteht durch Oxydation der vorigen in kochender verdünnter Eisessiglösung mit Chromsäure. Nach Abscheidung des Chromoxyds durch Kochen der alkalischen Lösung fällt die Carbonsäure auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat als gelber, flockiger Niederschlag.

Krystallisirt aus Eisessig in sehr feinen, verfilzten Nädelchen von gelblicher Farbe. Unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, sehr leicht löslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht unter Kohlensäureabspaltung das Monobromindazol. Beim Versetzen der warmen essigsauren Lösung mit Bromwasser findet unter Abspaltung von Kohlensäure die Bildung von Dibromindazol, Schmp. 240°, statt.

Isindazolverbindungen.

Aethylmethylisindazol, $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{C\cdot CH_3}_{N(C_2H_5)-N}\rangle$ (C·CH₃ = N), entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure durch Erhitzen von Aethylisindazolessigsäure oder aus Aethyl-o-Amidoacetophenon bei der Reduktion zu dem Hydrazin.

1. Man erhitzt die Aethylisindazolessigsäure 15—20 Minuten im Oelbad auf 180—190° und steigert dann die Temperatur noch kurze Zeit auf 230°. Die ölige Base reinigt man durch Destillation; fast die ganze Menge des Rohprodukts geht bei 234—235° über und erstarrt in einer Kältemischung zu grossen, blättrigen Krystallen.

2. o-Amidoacetophenon wird bei 100° mit Jodäthyl behandelt und aus dem Rohprodukt, einem Gemenge verschieden äthylirter Basen, das Monoäthylderivat mittelst Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung als öliges, rothgelbes Nitroso-o-Aethylamidoacetophenon abgeschieden. Man nimmt dasselbe mit Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Schwefelsäure zur Fortnahme basischer Produkte, lässt den Aether abdunsten, löst das zurückbleibende ölige Nitrosoprodukt in Essigsäure und giesst diese Lösung ganz allmählich und unter Schütteln zu einem gut gekühlten Gemenge von Zinkstaub und Wasser. Nach beendeter Reduktion übersättigt man mit Natronlauge, destillirt mit Wasserdämpfen, reinigt das übergegangene schwach gelbe Oel in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und erhält nun nach abermaligem Abscheiden mit Aetznatron und Aufnahme mit Aether nach Abdunsten desselben ein in Kältemischung rasch zu Blättern erstarrendes Oel.

Das Aethylmethylisindazol schmilzt bei 29·5°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Von nascentem Wasserstoff wird die Base nicht angegriffen, ebenso wenig von salpetriger Säure oder Essigsäureanhydrid. Gegen Alkyljodüre verhält sie sich als tertiäre Base. Mit Säuren bildet sie äusserst leicht lösliche Salze, die durch viel Wasser zerlegt werden; mit Metallsalzen verbindet sich das Aethylmethylisindazol direkt.

Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid entstehen weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindungen.

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als Oel, das bald zu feinen, in federartigen Aggregaten vereinten Nadeln erstarrt. Bei grossem Ueberschuss von Salzsäure geht das Salz wieder in Lösung; die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, orangegelben Prismen; schwer löslich in Wasser.

Das Zinndoppelsalz krystallisirt ebenfalls sehr schön aus heissem Wasser.

Das Sulfat, $(C_{10}H_{12}N_2) \cdot H_2SO_4$, entsteht, wenn man zur conc. alkoholischen Lösung der Base eine entsprechende Menge reiner, mit etwas Alkohol verdünnter Schwefelsäure setzt und hierzu trocknen Aether fügt. Wohlausgebildete lange Nadeln, die sich in wenig Wasser sehr leicht lösen und durch viel Wasser Dissociation erleiden.

Das Pikrat entsteht beim Mischen der Componenten in alkoholischer Lösung in schönen, hellgelben, glänzenden Schüppchen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser; krystallisirt aus viel Wasser in feinen, zu langgestreckten Büscheln vereinigten Nadeln.

Aethylmethylisindazol-Aethyljodid, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$, krystallisirt aus Alkohol in stark lichtbrechenden, farblosen Nadeln. Schmp. 192°.

Dimethylisindazol, $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C \cdot CH_3}{\diagdown N(CH_3) - N} \!\!\!\! = \!\!\!\! \diagup$, entsteht in derselben Weise aus Methyl-o-Amidoacetophenon wie die vorige Base aus der Aethylverbindung.

Hellgelbes, rasch erstarrendes Oel; Schmp. 36·5°. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht und bildet meist sehr hübsch krystallisirende Salze, die indess leicht dissociirt werden. Durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind seine Verbindungen mit Metallsalzen. Silbernitrat, Mercurichlorid und Mercuronitrat erzeugen in der wässrigen Lösung der Base voluminöse weisse Niederschläge, die aus Wasser sehr schön krystallisiren.

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag. Die alkoholiche Lösung wird durch Aether

in farblosen Nädelchen gefällt. In wässriger Lösung erleidet es beim gelinden Erwärmen schon Dissociation.

Das Sulfat fällt in farblosen, prächtig glänzenden Nadeln aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether. Die wässrige Lösung wird beim Erwärmen dissociirt.

Das Pikrat entsteht beim Mischen der Componenten in ätherischer Lösung und krystallisirt aus Alkohol in rechteckigen Tafeln.


Aethylisindazolessigsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4 \langle {C \cdot CH_2 \cdot COOH \atop N(C_2H_5) \cdot N} \rangle$, entsteht bei der Reduction von Nitrosoäthyl-o-Amidozimmtsäure in Eisessig mittelst Zinkstaub. Bei Luftabschluss in einer Kohlensäureatmosphäre bildet sich erst die Aethylhydrazinzimmtsäure, die indess nicht isolirt werden konnte und schon an der Luft rasch in die Aethylisindazolessigsäure übergeht: $C_{11}H_{14}N_2O_2 + O = C_{11}H_{12}N_2O_2 + H_2O$.

Darstellung. 3 Grm. Nitrosoäthyl-o-amidozimmtsäure werden in 40 Cbcm. Eisessig gelöst, allmählich unter tüchtigem Schütteln Zinkstaub zugegeben und die Temperatur zwischen 30—50° gehalten. Nach beendeter Reduction wird filtrirt, der Eisessig im Vacuum möglichst abgedunstet und mit Wasser versetzt, wodurch ein gelber harziger Körper sich abscheidet. Mehrere solcher Portionen werden vereinigt, das Zink mit Natron abgeschieden und das Filtrat tüchtig mit Luft geschüttelt. Salzsäure scheidet jetzt die Aethylisindazolessigsäure als gelben krystallinischen Niederschlag ab.

Aus Wasser krystallisirt schmilzt der Körper bei 131°, aus der Lösung in Chloroform scheidet er sich auf Zusatz von Ligroïn in feinen, zu Aggregaten vereinten Blättchen ab, die bei 126° schmelzen, bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit aber in derbe, wohlausgebildete Krystalle übergehen vom Schmp. 131°, der stabileren Form. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich schwer in heissem Wasser. Die Säure ist gegen Reductionsmittel sehr beständig; auch alkalische Kupferlösung und Silberoxyd sind beim Kochen ohne Wirkung. Dagegen wird sie von stärkeren Oxydationsmitteln wie Permanganat in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen angegriffen und zum grössten Theile zerstört. In geringer Menge wurde eine bei 148° schmelzende farblose Säure erhalten, vielleicht die Aethylisindazolcarbonsäure. Mit Brom entstehen Substitutionsprodukte, die durch längere Behandlung mit Natriumamalgam das Brom abgeben unter Rückbildung der bromfreien Säure.

Die Säure besitzt saure und basische Eigenschaften zugleich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, die durch conc. Alkali krystallinisch gefällt werden.

Das Ammoniumsalz scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure krystallinisch ab und giebt mit Silbernitrat einen weissen, aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von wenig Salzsäure in die ätherische Lösung der Säure als weisser, krystallinischer Niederschlag ab; durch Wasser wird es in die Componenten gespalten.

Monobromäthylisindazolessigsäure, $C_{11}H_{11}N_2O_2Br$. Man löst 1 Thl. Aethylisindazolessigsäure in 8 Thln. Eisessig, versetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit 0·65 Thln. Brom in 5 Thln. Eisessig, lässt 2 Stunden stehen und giesst nun in kaltes Wasser, wobei sich ein schwach gefärbtes Oel abscheidet, das bald zu feinen Nadeln erstarrt.

Krystallisirt aus Essigsäure in farblosen, fächerartig gruppirten Nadeln, die bei 173° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Dibromäthylisindazolessigsäure, $C_{11}H_{10}N_2O_2 \cdot Br_2$. Man löst 1 Thl. Aethylisindazolessigsäure in 5 Thln. Eisessig, versetzt mit 1·7 Thln. Brom und giesst nach 2 Stunden

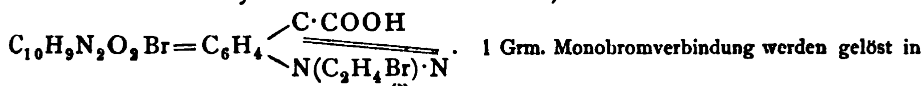
in kaltes Wasser. Das abgeschiedene, orangerothe, feste Produkt wird erst aus Essigsäure, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Feine, sternförmig vereinigte Nadeln; in Wasser fast unlöslich ist sie auch in Alkohol und Aether viel schwerer löslich als die Monoverbindung. Schmp. 196°.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in überschüssiger Natronlauge dagegen schwer und scheidet sich desshalb aus stark alkalischer Lösung fast völlig in weissen, glänzenden Blättchen ab.

Die Monobromäthylisindazolessigsäure geht bei der Oxydation mit Chromsäure in eine Verbindung $C_{10}H_9N_2OBr$ über: $C_{11}H_{11}N_2O_2Br + 2O = C_{10}H_9N_2OBr + CO_2 + H_2O$. Dieser Körper krystallisirt aus Methylalkohol in langen, fast farblosen Prismen, die bei 88° schmelzen und unzersetzt destilliren. Die Verbindung ist ein Aldehyd, reducirt ammoniakalische Silberlösung bei längerem Kochen und verbindet sich als solcher auch mit Phenylhydrazin. Oxydirt man die Monobromäthylisindazolessigsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so entsteht die

Monobromäthylisindazolcarbonsäure,



$C_{10}H_9N_2O_2Br = C_6H_4 \lt \begin{matrix} C\cdot COOH \\ \| \\ N(C_2H_4Br)\cdot N \\ (?) \end{matrix}$. 1 Grm. Monobromverbindung werden gelöst in 8 Thln. starker Essigsäure und mit 2 Grm. Kaliumbichromat und 3 Grm. conc. Schwefelsäure erwärmt. Die anfänglich stürmische Reaction wird durch Kühlen gemässigt, dann durch Kochen zu Ende geführt, die Carbonsäure mit Wasser gefällt und mit Hilfe des Natronsalzes gereinigt,

Krystallisirt aus Methylalkohol in eigenthümlich gekrümmten Nadeln, welche nicht ganz constant bei ca. 210° schmelzen; leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Das Natriumsalz fällt aus wässriger Lösung beim Aussalzen mit conc. Kochsalzlösung in farblosen, schillernden Blättchen.

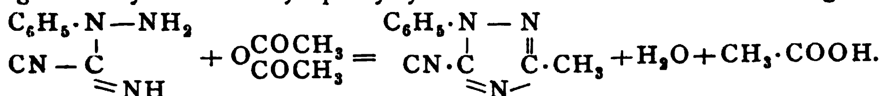
Erhitzt man die Monobromäthylisindazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Entwicklung von Kohlensäure über in das

Monobromäthylisindazol, $C_9H_9N_2Br$. Weiche Krystallmasse; Schmp. 48°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Triazole und Tetrazole (72).

Triazole.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Brenztraubensäure und Propionsäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin erhielt BLADIN sauerstofffreie, anhydrische Körper, in welchen er zur Erklärung ihrer Constitution einen fünfgliedrigen Ring aus 2 Kohlenstoff- und 3 Stickstoff-Atomen annimmt. Unter der Voraussetzung, dass dem Additionsprodukt von Cyan und Phenylhydrazin nicht jene dem Cyananilin analoge Formel $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N & - & NH \\ | & & | \\ CNH & - & CNH \end{matrix}$ zukomme, sondern seine Constitution ihren Ausdruck finde in $\begin{matrix} C_6H_5 - N - NH_2 \\ | \\ CN - C = NH \end{matrix}$, würde also die Einwirkung z. B. von Essigsäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin verlaufen nach der Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N - NH_2 \\ | \\ CN - C \\ \searrow NH \end{matrix} + O\begin{matrix} COCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N - N \\ | \quad\quad \| \\ CN\cdot C \quad C\cdot CH_3 \\ \searrow N \swarrow \end{matrix} + H_2O + CH_3\cdot COOH.$$

In erster Phase bildet sich wohl eine Monacetylverbindung $C_6H_5\cdot C_2N_4H_2\cdot COCH_3$, die dann unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in die Anhydroverbindung

$C_6H_5 \cdot C_2N_4 \cdot C \cdot CH_3$ übergeht unter Bildung jenes 5gliedrigen Ringes mit dem Atomcomplex

$$\begin{array}{ccc} -N & - & N \\ | & & \| \\ -C & & C- \\ & \diagdown\!\!N\!\!\diagup & \end{array}$$

. Die so gebildeten Körper können betrachtet werden als Derivate einer hypothetischen Verbindung

$$\begin{array}{ccc} H-N & - & N \\ | & & \| \\ H-C & & C-H \\ & \diagdown\!\!N\!\!\diagup & \end{array}$$

, welche »Triazol« benannt wurde und ist demnach das Reactionsprodukt von Dicyanphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid zu bezeichnen als Phenylmethylcyantriazol. Dass dieser Körper in der That eine Gruppe $-CN$ enthält, beweist sein Uebergang in eine Carbonsäure unter Entwicklung von Ammoniak bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, sowie seine Oxydation zu einem Amid durch Wasserstoffsuperoxyd.

Phenylmethylcyantriazol, $C_{10}H_8N_4$, entsteht beim Erhitzen von Dicyanphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder auch und noch glatter aus Dicyanphenylhydrazin in alkoholischer Lösung mit Brenztraubensäure beim gelinden Erwärmen.

Krystallisirt aus Alkohol in harten, farblosen Prismen; Schmp. 108—109°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, sehr schwer löslich in Wasser. Der Körper besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich indess in Säuren, ohne beständige Salze zu bilden.

Phenyläthylcyantriazol, $C_{11}H_{10}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{———} N \\ | \qquad\qquad \| \\ NC \cdot C = N - C \cdot C_2H_5 \end{array}$, entsteht beim Erhitzen von Dicyanphenylhydrazin mit Propionsäureanhydrid. Farblose Krystalle; scheidet sich aus der alkoholischen Lösung gerne ölig ab; Schmp. 37·5—38°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Phenylmethyltriazolcarbonsäure, $C_{10}H_9N_3O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{———} N \\ | \qquad\qquad \| \\ HO_2C \cdot C = N - C \cdot CH_3 \end{array}$, bildet sich bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylmethylcyantriazol; man kocht bis die Ammoniakentwicklung zu Ende ist und scheidet durch Neutralisiren mit Salzsäure ab. Krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen Nadeln, die bei ca. 176—177° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether. Die Verbindung bildet mit Basen Salze, aber auch mit Säuren.

Die Alkalisalze sind äusserst leicht löslich in Wasser.

Das Bariumsalz, gleichfalls leicht löslich, bildet kleine, mikroskopische Nädelchen.

Das Bleisalz, $[C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2]_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus dem Ammoniumsalz mittelst Bleinitrat dargestellt, bildet kleine, weisse, platte Nadeln; schwer löslich in Wasser.

Das Kupfersalz, $[C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2]_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$, aus der freien Säure oder dem Ammoniumsalz mittelst Kupferchlorid, bildet Nädelchen oder Blätter; äusserst schwer löslich in Wasser.

Das Silbersalz, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$, aus dem Ammonsalz und Silbernitrat, ist in Wasser äusserst schwer löslich und undeutlich krystallinisch.

Das Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2H \cdot HCl$. Feine, farblose, langgestreckte Tafeln aus gewöhnlicher, warmer Salzsäure; durch Wasser wie auch beim Erhitzen verliert es Salzsäure. Es bildet kein schwer lösliches Platinsalz.

Der Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl, nicht durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit trockner Salzsäure.

Das Amid, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CONH_2$, entsteht aus der alkoholischen Lösung des Aethers mittelst Ammoniak oder durch Oxydation des Nitrils mit Wasserstoffsuperoxyd. Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in kleinen, farblosen Prismen; Schmp. 170°. Beim Kochen mit Kali wird die Carbonsäure regenerirt.

Das Amidoxim, $C_{10}H_{11}N_5O = C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot C(NOH) \cdot NH_2$, bildet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Nitrils mit Hydroxylamin. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glimmernden Blättchen; Schmp. 208—210°. Löslich in Alkalien und Säuren. Mit Essigsäureanhydrid entsteht wahrscheinlich ein Acetylderivat; Schmp. 148°.

Phenylmethyltriazol, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N & \text{———} & N \\ | & & \| \\ HC{=}N & - & C \cdot CH_3 \end{matrix}$, bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure beim Erhitzen der Carbonsäure auf 180°. Oel, das bei —15° nicht erstarrt.

Das Platinsalz, $(C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CH_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$, bildet citronengelbe Tafeln; Schmp. 122—124°.

Tetrazole.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin erhielt BLADIN einen sauerstofffreien Körper $C_8H_5N_5$, für welchen er eine ähnliche Constitution annimmt, wie für obige als »Triazole« bezeichnete Condensationsprodukte. Zunächst bildet sich wohl eine unbeständige Diazoverbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N - N = N \cdot OH \\ | \\ NC - C = NH \end{matrix}$, welche unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O jenen Körper $C_8H_5N_5$ liefert, dessen Constitution sich erklären lässt durch Annahme eines 5 gliedrigen Ringes aus 1 Kohlenstoffatom und 4 Stickstoffatomen. Er würde also das Derivat sein einer hypothetischen Verbindung $\begin{matrix} & H-N-N & \\ H- & C \quad\;\; N & \\ & \diagdown N \diagup & \end{matrix}$, welche »Tetrazol« genannt wurde und demnach als Phenylcyantetrazol zu bezeichnen sein.

Phenylcyantetrazol, $C_8H_5N_5$, wird gebildet beim Zusatz von Kaliumnitrit zu einer conc. schwefelsauren Lösung von Dicyanphenylhydrazin. Zunächst findet keine Gasentwicklung statt, bald aber erstarrt die ganze Lösung zu einer Krystallmasse aus kleinen, grauen Nadeln einer sehr unbeständigen Verbindung, die in trocknem Zustande sofort verharzt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_8H_7N_5O$ hat. Beim Erwärmen der Krystallmasse mit Wasser schmilzt sie unter Gasentwicklung zu einem braunen, in der Kälte erstarrenden Oel, das man mit Aether aufnimmt und nach Abdestilliren des letzteren mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das Phenylcyantetrazol als gelbliches, rasch erstarrendes Oel übergeht.

Krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln; Schmp. 55·5—56°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser.

Phenyltetrazolcarbonsäure, $C_8H_6N_4O_2$, wird gebildet beim Erhitzen der vorigen Verbindung mit alkoholischem Kali. Nach Abdestilliren des Alkohols fällt aus der wässrigen Lösung die Säure auf Zusatz von Salzsäure in farblosen, feinen Nadeln aus. Schmp. 137—138°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether; schmilzt in siedendem Wasser zu einem Oel.

Das Kalisalz, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2 \cdot K$. Glänzende Blätter, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Das Natrium- und Ammoniumsalz, ebenso das Calcium- und Bariumsalz sind leicht löslich.

Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2)_2Cu + 2H_2O$, aus der Säure mit Kupferchlorid, bildet kleine, rhombische Tafeln von blaugrüner Farbe. Aeusserst schwer löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen.

Das Silbersalz, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2Ag$. Farbloses, krystallinisches Pulver, das in Wasser äusserst schwer löslich ist. Es färbt sich im Sonnenlicht braun und verpufft gleichfalls beim Erhitzen.

Der Methylester, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, bildet sich beim Behandeln der methylalkoho-

lischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas. Krystallisirt aus Methylalkohol in langen, silberglänzenden Blättern; Schmp. 116°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Wasser.

Der Aethylester, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ebenso dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmp. 73·5—74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Das Amid, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CONH_2$, entsteht durch Behandeln von Phenylcyantetrazol mit Wasserstoffsuperoxyd. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Blättern oder Prismen; Schmp. 167·5—168·5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Kochen mit Kalilauge führt in die Karbonsäure über.

Phenyltetrazol, $C_7H_6N_4$, entsteht aus der Phenyltetrazolcarbonsäure beim Erhitzen der wasserfreien Säure im Schwefelsäurebad auf 150—160°. Man trennt mittelst Aether und Destillation mit Wasserdämpfen.

Schwach gelbes, leicht bewegliches Oel, von nicht unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser und darin unlöslich. An der Luft färbt es sich braun und kann auch nicht bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden, sondern verpufft beim Erhitzen sofort. Schwache Base; das Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt.

Das Platindoppelsalz bildet kleine, gelbe, leicht zersetzliche Blätter.

STOEHR.

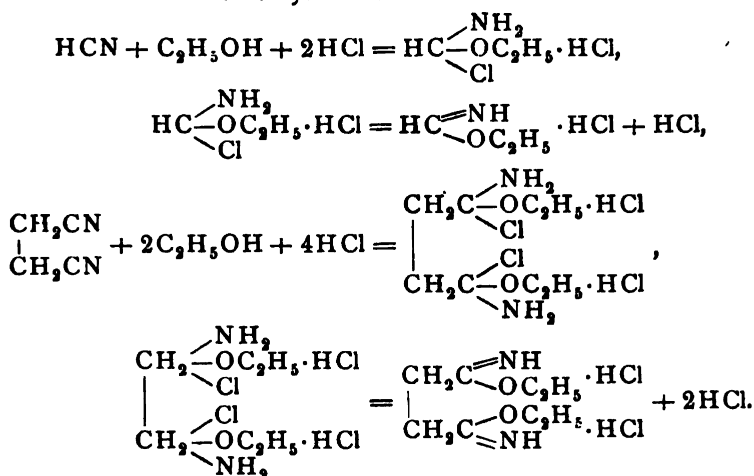
I

Imidoäther.*) Wird in den Aethern der ein- und zweibasischen Säuren, das mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom des Carboxyls durch Imid (NH)'' ersetzt, so entsteht eine Klasse von Körpern, welchen von ihren Entdeckern der Name »Imidoäther« beigelegt ist.



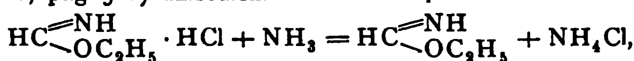
Ameisensäureäthyläther Formimidoäthyläther.

Die Aether werden durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch äquivalenter Mengen eines Nitrils und eines Alkohols, welches mit absolutem Aether verdünnt ist, dargestellt. Es entstehen hierbei zuerst die sehr unbeständigen salzsauren Chloramidoäther, welche bereits beim Trocknen unter Abgabe von Salzsäure die Chlorhydrate der Imidoäther bilden.

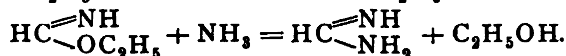


*) 1) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 1475 ff. 2) PINNER, Ber. 16, pag. 352. 3) PINNER, Ber. 16, pag. 1643. 4) PINNER, Ber. 17, pag. 2002. 5) PINNER, Ber. 17, pag. 2007. 6) PINNER, Ber. 17, pag. 178. 7) PINNER u. KLEIN, Ber. 10, pag. 1889. 8) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 4. 9) PINNER, Ber. 16, pag. 1654. 10) PINNER, Ber. 17, pag. 182. 11) PINNER, Ber. 17, pag. 184. 12) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 1485. 13) SANDMEYER, Ber. 19, pag. 862. 14) PINNER, Ber. 16, pag. 359. 15) SANDMEYER, Ber. 19, pag. 2650. 16) LUCKENBACH, Ber. 17, pag. 1431.

Bei der Behandlung eines salzsauren Imidoäthers mit Alkalien oder Ammoniak entstehen die freien Imidoäther, welche sich jedoch wegen ihrer ungemein leichten Zersetzlichkeit in den meisten Fällen mit einem zweiten Molekül Ammoniak in Amidine (Bd. I, pag. 521) umsetzen.



$$HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} \cdot HCl + NH_3 = HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} + NH_4Cl,$$



$$HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} + NH_3 = HC{\lt}^{NH}_{NH_2} + C_2H_5OH.$$

In ähnlicher Weise wirken primäre und theilweise auch secundäre Amine. Ueber die Einwirkung von Alkoholen s. Formimidoäther.

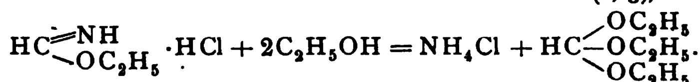
Die Imidokohlensäureäther werden durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Natron, Cyankalium und Alkohol dargestellt (s. Imidokohlensäureäthyläther).

Imidoäther einbasischer Säuren.

Formimidoäthyläther (2), $HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5}$, wird aus seinem Chlorhydrat durch conc. Kalilauge in Form eines eigenthümlich riechenden Oels abgeschieden, welches gegen 80° siedet.

Zur Darstellung (2) des Chlorhydrats wird absolute Blausäure mit der vierfachen Menge wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt, die berechnete Menge absoluten Alkohols zugesetzt und unter fortwährendem Schütteln des in einer Kältemischung befindlichen Gemisches trockene Salzsäure eingeleitet. Sobald Salzsäure entweicht, wird die Operation unterbrochen, jedoch das Schütteln in der Kältemischung noch einige Zeit fortgesetzt, wobei sich die Verbindung in Krystallen abscheidet.

Das Chlorhydrat, $HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} \cdot HCl$, krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche schon an trockener Luft unter Hinterlassung von Chlorammonium zersetzt werden. Beim Erhitzen wird es in Chloräthyl, Ameisensäureäthyläther, salzsaures Formamidin und wenig Salmiak zerlegt. Beim Auflösen in Alkoholen entstehen neben Salmiak Orthoameisensäureäther (2, 3), z. B.

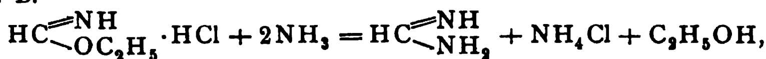


$$HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} \cdot HCl + 2C_2H_5OH = NH_4Cl + HC\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}.$$

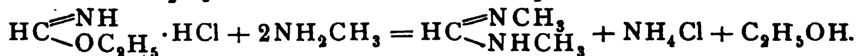
Die Alkohole mit niedrigem Kohlenstoffgehalt wirken am leichtesten auf den Aether ein. Wirkt ein ungleicher Alkohol auf den salzsauren Imidoäther ein, so kann eine Verdrängung des Alkoholradikals durch ein anderes stattfinden. Salzsaurer Formimidoäthyläther giebt z. B. mit Methylalkohol die drei Verbindungen $HC(OCH_3)_3$, $HC(OC_2H_5)_3$ und $HC^{(OCH_3)_2}_{C_2H_5}$.

Analog dem Aethyläther verhalten sich die übrigen Formimidoäther.

Ammoniak liefert Formamidin, primäre Basen geben disubstituirte Formamidine, z. B.



$$HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} \cdot HCl + 2NH_3 = HC{\lt}^{NH}_{NH_2} + NH_4Cl + C_2H_5OH,$$



$$HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_5} \cdot HCl + 2NH_2CH_3 = HC{\lt}^{NCH_3}_{NHCH_3} + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

Secundäre Basen wirken verschieden. Dimethylamin giebt z. B. ein Isodimethylformamidin, $HC{\lt}^{NH}_{N(CH_3)_2}$, während Diaethylamin eine Base $C_{10}H_{21}N_3$ und Methylanilin Methylformanilid bildet. Durch Acetanhydrid wird Formimidoacetat, $HC{\lt}^{NH}_{OC_2H_3O}$, erzeugt, welches in dicken, bei 70° schmelzenden

Prismen krystallisirt. Mit Phenylhydrazin (4) verbindet sich der salzsaure Formimidoäther zu Methenyldiphenylazidin, $HC{<}^{N_2HC_6H_5}_{N_2H_2HC_6H_5}$.

Die übrigen Formimidoäther werden analog der Aethylverbindung dargestellt.

Formimidoäthylätherchlorhydrat (3), $HC{<}^{NH}_{OCH_3}$, bildet kurze, dicke Prismen.

Formimidopropylätherchlorhydrat (3), scheidet sich anfangs als Oel ab, welches bald erstarrt.

Formimidoïsobutylätherchlorhydrat (3), wird aus der ätherischen Lösung nach längerer Zeit in Blättern ausgeschieden.

Formimidoamylätherchlorhydrat (3). In Aether wenig lösliche Blättchen.

Formimidobenzylätherchlorhydrat (3). Fettglänzende, in Aether kaum lösliche Blättchen.

Formimidoäthylenätherchlorhydrat (3), $C_2H_4{<}^{O-CH=NH\cdot HCl}_{O-CH=NH\cdot HCl}$, aus Glycol und Blausäure dargestellt, scheidet sich anfangs als Oel ab, wird jedoch später fest.

Acetimidoäthyläther (3), $CH_3C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$, wird aus seinem Chlorhydrat durch Natronlauge abgeschieden und ist eine bei 97° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Das Chlorhydrat, $CH_3C{<}^{NH}_{OC_2H_5}\cdot HCl$, aus Acetonitril, Aethylalkohol und Salzsäure dargestellt, krystallisirt in glänzenden, farnkrautartig zusammengewachsenen rhombischen Blättern. Es erweicht gegen 85° und zersetzt sich bei 98—100°. Mit Phenylhydrazin (4) liefert es salzsaures Aethenylphenylazidin, $CH_3CH{<}^{NH}_{N_2H_2C_6H_5}\cdot HCl$.

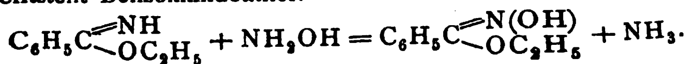
Propionimidoäthyläther (3), $C_2H_5C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$. Das salzsaure Salz, aus Propionitril dargestellt, erstarrt erst nach wochenlangem Stehen zu glänzenden Prismen, welche bei 90° erweichen und bei 92° zersetzt werden.

β-Chlorbutyrimidoäthyläther (5), $CH_3CHClCH_2C{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}$. Das salzsaure Salz entsteht aus Allylcyanid, Alkohol und Salzsäure. Dicke, farblose Prismen, welche durch Wasser unter Bildung des bei 164—166° siedenden β-Chlorbuttersäureäthers zerlegt werden.

Oxybutyrimidoäthyläther (5), $(CH_3)_2C(OH)C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$. Das salzsaure Salz wird aus Acetoncyanhydrin dargestellt und krystallisirt schwierig.

Capronimidoäthyläther (6), $C_5H_{11}C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$, ist ein bei 168° siedendes Oel. Das salzsaure Salz erstarrt unter 0°.

Benzimidoäthyläther, $C_6H_5C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$. Das salzsaure Salz (9), aus Benzonitril, Aethylalkohol und Salzsäure dargestellt, krystallisirt in grossen, glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche sich bei 118—120° unter Aufschäumen zersetzen und dann bei 125° schmelzen. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (10) wird Benzenyldiphenylazidin, $C_6H_5C{<}^{N_2HC_6H_5}_{N_2H_2C_6H_5}$, gebildet. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin (11) auf den freien Benzimidoäthyläther entsteht Benzoximidoäther.



$$C_6H_5C{<}^{NH}_{OC_2H_5} + NH_2OH = C_6H_5C{<}^{N(OH)}_{OC_2H_5} + NH_3.$$

Benzimidoïsobutyläther (7), $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OC_4H_9}$, wird neben Chlorammonium, Benzamidin und wenig Kyaphenin (8) beim Uebergiessen seines Chlorhydrates mit alkoholischem Ammoniak gebildet. Dicke, ölige Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirbar ist. Liefert beim Digeriren mit Jodäthyl Kyaphenin. Beim Kochen mit Acetanhydrid wird Benzimidoacetat (8), $C_6H_5\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OCOCH_3}$, bei 116° schmelzende Nadeln, gebildet.

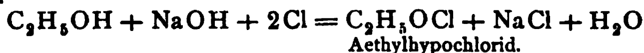
Benzimidoïsobutylätherchlorhydrat, $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OC_4H_9}\cdot HCl$. Durch Einleiten von trockener Salzsäure in gleiche Mol. Benzonitril und Isobutylalkohol entsteht zunächst die krystallinische Verbindung, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}-NH_2\\-OC_4H_9\\-Cl\end{smallmatrix}\cdot HCl$, welche beim Stehen über Aetznatron, unter Verlust von 1 Mol. Salzsäure den salzsauren Imidoäther bildet. Derselbe schmilzt bei 135° unter Zersetzung. In Wasser leicht und unter äusserst langsamer Zersetzung löslich. In warmem Alkohol leicht, wenig in kaltem, nicht löslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid. Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{16}ClNO)_2\cdot PtCl_4$, krystallisirt in dicken, gelben Prismen.

β-Naphtimidoäthyläther (12), $C_{10}H_7C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OC_2H_5}$, wird aus seinem salzsauren Salz mit Ammoniak abgeschieden und bildet ein dickes Oel, welches erst nach monatelangem Stehen zu krystallisiren beginnt. Das salzsaure Salz, $C_{10}H_7C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OC_2H_5}\cdot HCl$, aus β-Cyannaphtalin dargestellt, ist krystallinisch und wird gegen 192° in Chloräthyl und Naphtoësäureamid zersetzt.

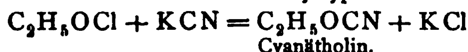
β-Naphtimidobutyläther (12), $C_{10}H_7C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OC_4H_9}$, analog dem vorigen aus seinem salzsauren Salz dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 38° schmelzenden Nadeln. Mit Acetanhydrid entsteht das bei 150—152° schmelzende Acetat, $C_{10}H_7C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OCOCH_3}$. Das salzsaure Salz beginnt bereits bei 140° sich zu zersetzen.

Imidoäther zweibasischer Säuren.

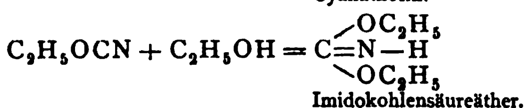
Imidokohlensäureäther (13), $C\begin{smallmatrix}-OR'\\=NH\\-OR'\end{smallmatrix}$. Die den Imidoäthern entsprechenden Chlorimidokohlensäureäther, $C\begin{smallmatrix}-OR'\\=NCl\\-OR'\end{smallmatrix}$, entstehen durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natron, Cyankalium und von einem Alkohol. Der Verlauf der Reaction lässt sich bei Anwendung von Aethylalkohol durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



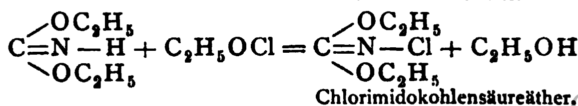
$$C_2H_5OH + NaOH + 2Cl = \underset{\text{Aethylhypochlorid.}}{C_2H_5OCl} + NaCl + H_2O$$



$$C_2H_5OCl + KCN = \underset{\text{Cyanätholin.}}{C_2H_5OCN} + KCl$$

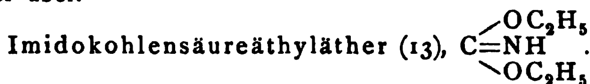


$$C_2H_5OCN + C_2H_5OH = \underset{\text{Imidokohlensäureäther.}}{C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\=N-H\\-OC_2H_5\end{smallmatrix}}$$



$$C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\=N-H\\-OC_2H_5\end{smallmatrix} + C_2H_5OCl = \underset{\text{Chlorimidokohlensäureäther.}}{C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\=N-Cl\\-OC_2H_5\end{smallmatrix}} + C_2H_5OH$$

Die Chlorimidoäther gehen durch Reduction mit arseniger Säure in Imidoäther über.

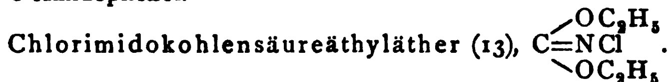


Imidokohlensäureäthyläther (13), $C\begin{cases}OC_2H_5\\ =NH\\ OC_2H_5\end{cases}$.

Zur Darstellung werden 11 Grm. arsenige Säure und 30 Grm. Kali in 120 Grm. Wasser gelöst und mit 15 Grm. Chlorimidokohlensäureäthyläther bei höchstens 50° solange geschüttelt, bis eine Probe des sich abscheidenden Oeles in Wasser klar löslich ist. Das abgehobene Oel wird durch Stehen über Aetzkali entwässert.

Alkalisch reagirende, dem Triäthylamin ähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter starker Zersetzung destillirt. Der Aether ist mit Wasser mischbar und wird durch Alkalien aus mässig concentrirten Lösungen wieder abgeschieden. Durch Säuren wird er in Ammoniak und Kohlensäureäther gespalten. Mit trockener Salzsäure entsteht ein in Wasser lösliches zähes Salz, welches beim Erhitzen in Urethan und Chloräthyl zerfällt. Bei längerem Kochen des Aethers mit wässrigem Ammoniak entsteht Guanidin. Durch Einwirkung von Anilin und Hydroxylamin entstehen Zersetzungsprodukte, welche bis jetzt nicht rein dargestellt wurden.

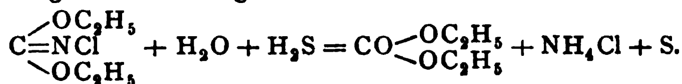
Durch Einwirkung von o-Phenylendiamin (15) entsteht Aethoxymethenylphenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases}NH\\ N\end{cases}COC_2H_5$. In analoger Weise wirken o-Toluylendiamin und o-Amidophenol.



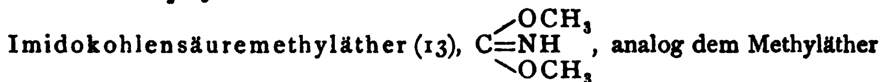
Chlorimidokohlensäureäthyläther (13), $C\begin{cases}OC_2H_5\\ =NCl\\ OC_2H_5\end{cases}$.

Zur Darstellung wird in eine abgekühlte Lösung von 200 Grm. Alkohol, 80 Grm. Natron, 80 Grm. Cyankalium (96—98%) und 600 Grm. Wasser unter Schütteln solange Chlor eingeleitet, bis Lackmus eben nicht mehr gebläut wird. Das ölig oder krystallinisch abgeschiedene Produkt wird nach dem Waschen mit Wasser in Aether gelöst und mit Kali getrocknet.

Grosse, farblose Prismen von eigenthümlichem Geruche, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Schmilzt bei 39° und ist nicht unzersetzt destillirbar. Der Aether ist gegen Alkalien beständig; durch verdünnte Säuren wird er in Kohlensäureäther, Ammonsalz und Chlorstickstoff zerlegt. Eine analoge Umsetzung bewirkt wässriger Schwefelwasserstoff.

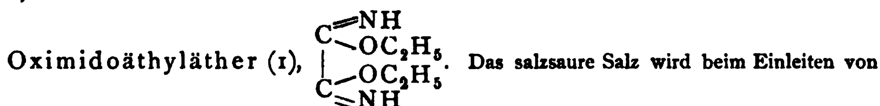


$$C\begin{cases}OC_2H_5\\ =NCl\\ OC_2H_5\end{cases} + H_2O + H_2S = CO\begin{cases}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{cases} + NH_4Cl + S.$$



Imidokohlensäuremethyläther (13), $C\begin{cases}OCH_3\\ =NH\\ OCH_3\end{cases}$, analog dem Methyläther dargestellt, ist diesem sehr ähnlich. Er besitzt jedoch stärkeren ammoniakalischen Geruch und grössere Flüchtigkeit. Auch wird er aus seiner wässrigen Lösung nicht durch Alkalien gefällt.

Chlorimidokohlensäuremethyläther (13), $C\begin{cases}OCH_3\\ =NCl\\ OCH_3\end{cases}$. Weisse Krystallmasse, welche bei 20° schmilzt.



Oximidoäthyläther (1), $\begin{matrix}C\begin{cases}=NH\\ OC_2H_5\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}OC_2H_5\\ =NH\end{cases}\end{matrix}$. Das salzsaure Salz wird beim Einleiten von Cyan in absoluten Alkohol, welcher mit Salzsäure nicht völlig gesättigt ist, als weisses Pulver, mit Oxamid und Chlorammonium gemengt, abgeschieden. Es kann durch Aether ausgezogen werden und liefert mit Aetzkali den freien Oximidoäther.

Derselbe krystallisirt in dicken, farblosen Prismen, schmilzt gegen 25° und siedet ohne erhebliche Zersetzung gegen 170°.

Succinimidoäthyläther (14), $\begin{array}{l} CH_2C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC_2H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\ =NH\end{smallmatrix}\end{array}$. Zur Darstellung des salzsauren Salzes, leitet man unter Abkühlung trockene Salzsäure in ein Gemisch von 1 Mol. Aethylencyanid und 2 Mol. Alkohol, welches mit der dreifachen Menge Aethers versetzt ist. Man wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit Aether. Seideglänzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether kaum löslich sind. Durch wässriges Ammoniak wird aus dem Salz Succinamid, durch alkoholisches Succinamidin gebildet.

Isophtalimidomethyläther (16), $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OCH_3\end{smallmatrix} \\ \diagdown C\begin{smallmatrix}-OCH_3\\ =NH\end{smallmatrix}\end{array}$, mittelst Natronlauge aus dem salzsaurem Salz dargestellt, bildet kleine, bei 59—62° schmelzende Nadeln. Der salzsaure Isophtalimidomethyläther entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Isophtalonitril in Methylalkohol.

Isophtalimidoäthyläther, $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC_2H_5\end{smallmatrix} \\ \diagdown C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\ =NH\end{smallmatrix}\end{array}$, analog dem Vorigen aus seinem salzsaurem Salz dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 66° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen auf 120° bildet der Aether Alkohol und Isophtalonitril. Der salzsaure Isophtalimidoäthyläther, $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC_2H_5\end{smallmatrix} \\ \diagdown C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\ =NH\end{smallmatrix}\end{array}\cdot 2HCl$, krystallisirt aus Essigäther in weissen Nadeln. Erweicht gegen 255° und schmilzt oberhalb 270°. Wird beim Erhitzen in Chloräthyl und Isophtalamid zersetzt. Zerfällt mit Wasser in Chlorammonium und Isophtalsäureäthyläther.

Isophtalimidothioäthyläther, $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C\begin{smallmatrix}=NH\\ -SC_2H_5\end{smallmatrix} \\ \diagdown C\begin{smallmatrix}-SC_2H_5\\ =NH\end{smallmatrix}\end{array}$. Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Isophtalonitril und Aethylmercaptan in Essigäther. Kleine Warzen. Schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Durch Wasser wird er in Chlorammonium und Isophtalsäurethioäthyläther zerlegt. Durch Natronlauge wird der freie Imidoäther als bald krystallinisch erstarrendes, leicht zersetzliches Oel abgeschieden (16). WEDDIGE.

Imine*) nennt LADENBURG secundäre Aminbasen (vergl. Bd. I, pag. 538), in welchen die zwei aus dem Ammoniak ausgetretenen Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Alkoholradikal (d. h. eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Gruppe) ersetzt sind (1). Es gehören demnach zu den Iminen die Piperidinbasen, d. h. das Piperidin, $C_5H_{10}NH$, und seine Homologen, das Pyrrolidin, C_8H_8NH, das Pyrrol, C_4H_9NH, das Indol und seine Derivate, das Hydrochinolin, $C_9H_{10}NH$, und seine Homologen u. s. f.

---

*) 1) LADENBURG, Ber. chem. Ges. 1883, pag. 1149. 2) LADENBURG, ibid. 1885, pag. 2956 u. 3100; 1886, pag. 780. 3) LADENBURG, ibid. 1881, pag. 494, 659 u. 705. 4) CIAMICIAN u. MAGNOGHI, ibid. 1885, pag. 2079. 5) KÖNIGS u. FEER, ibid. 1885, pag. 2393. 6) LADENBURG, ibid. 1883, pag. 2058. 7) LOSSEN, Ann. Chem. 181, pag. 377.

Eine, wie es scheint, ziemlich allgemeine Bildungsweise dieser Basen besteht in der Abspaltung von Ammoniak aus Diaminen bei der trocknen Destillation der Chlorhydrate derselben. (2) So entsteht aus Pentamethylendiaminchlorhydrat salzsaures Piperidin und aus Tetramethylendiaminchlorhydrat salzsaures Pyrrolidin.

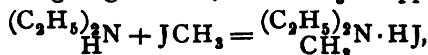


$$C_5H_{10}N_2H_4 2HCl = C_5H_{10}NHHCl + NH_4Cl,$$

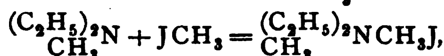


$$C_4H_8N_2H_4 2HCl = C_4H_8NHHCl + NH_4Cl.$$

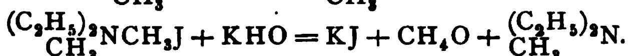
Die Imine zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften der secundären Aminbasen, d. h. sie bilden Nitrosamine und gestatten überhaupt die Vertretung des noch mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffs durch Säure- und Alkoholradikale. Charakteristisch scheint übrigens für einige Imine (für die Piperidinbasen) eine Reaction zu sein, welche HOFMANN aufgefunden hat (3) und welche diese von den übrigen secundären Aminen zu unterscheiden gestattet. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Jodmethyl. Dieses bildet mit einem secundären Amin zunächst eine tertiäre Base, welche bei weiterer Behandlung mit Jodmethyl in ein Ammoniumjodür übergeht. Wird dieses mit festem Kali destillirt, oder mit Silberoxyd entjodet und dann der Destillation unterworfen, so wird die tertiäre Base regenerirt, (oder es entsteht eine andere tertiäre Base, indem CH_3 an die Stelle eines anderen Alkoholradikals tritt) (7), d. h. wenn man von der nicht flüchtigen Ammoniumbase absieht, so gelingt es nur, eine CH_3-Gruppe einzuführen. Man hat:



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{H}N + JCH_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{CH_3}N \cdot HJ,$$

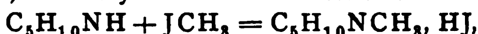


$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{CH_3}N + JCH_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{CH_3}NCH_3J,$$



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{CH_3}NCH_3J + KHO = KJ + CH_4O + \genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{CH_3}N.$$

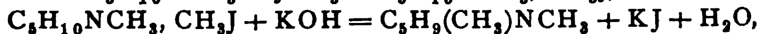
Anders bei den Iminen. Zunächst entsteht allerdings auch unter Aufnahme von einer Methylgruppe die tertiäre Base, welche durch weitere Einwirkung von Jodmethyl in ein Ammoniumjodür umgewandelt wird. Dieses aber liefert bei der Destillation mit festem Kali oder nach Behandlung mit Silberoxyd und Destillation eine dimethylirte flüchtige Base, welche abermals Jodmethyl addiren kann. Das so entstandene Ammoniumjodür spaltet bei abermaliger Behandlung mit Kali oder Silberoxyd wie oben, Trimethylamin ab und liefert eine stickstofffreie Verbindung:



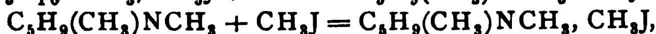
$$C_5H_{10}NH + JCH_3 = C_5H_{10}NCH_3, HJ,$$



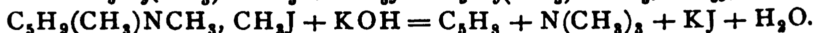
$$C_5H_{10}NCH_3 + JCH_3 = C_5H_{10}NCH_3, CH_3J,$$



$$C_5H_{10}NCH_3, CH_3J + KOH = C_5H_9(CH_3)NCH_3 + KJ + H_2O,$$



$$C_5H_9(CH_3)NCH_3 + CH_3J = C_5H_9(CH_3)NCH_3, CH_3J,$$

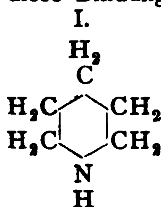


$$C_5H_9(CH_3)NCH_3, CH_3J + KOH = C_5H_8 + N(CH_3)_3 + KJ + H_2O.$$

Ebenso verhält sich das Coniin (3) und das Pyrrolidin (4), dagegen ist es nicht gelungen, beim Hydrochinolin diese Umsetzungen zu beobaachten. (5)

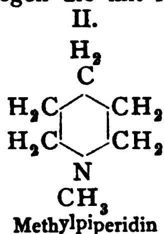
Die Erklärung für dieses eigenthümliche Verhalten ergiebt sich daraus, dass in den Iminen der Stickstoff 2mal mit derselben Kohlenstoffkette verbunden ist und diese Bindungen gegen die mit Methylgruppen austauscht (6). Man hat:

I.



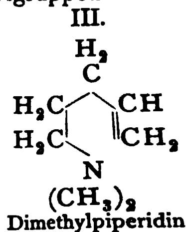
Piperidin

II.



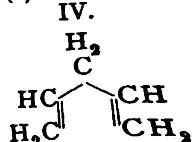
Methylpiperidin

III.



Dimethylpiperidin

IV.



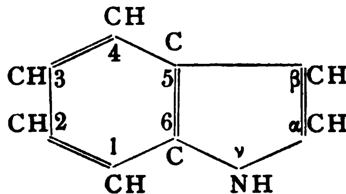
Piperylen.

LADENBURG.

Indigogruppe.*)

Indol.

Der einfachste, zum Indigo in näherer Beziehung stehende Körper ist das Indol, C_8H_7N. Demselben kommt nach BAEYER und EMMERLING (28) die durch die Formel



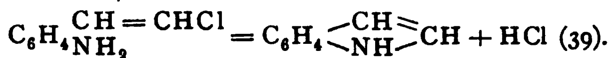
*) 1) KERL u. STOHMANN, Handb. d. techn. Ch., Aufl. III, pag. 1255. 2) BIEDERMANN, Technisch-chem. Jahrb. 1883/84, pag. 464. 3) SCHÜTZENBERGER-SCHRÖDER, Die Farbstoffe, Berlin 1870, pag. 525; STAHLSCHMIDT, BOLLEY's Handb. d. techn.-chem. Untersuch., Aufl. V, pag. 516. — In Betreff anderer Methoden der Indigblaubestimmung s. die genannten Werke; M. A. MÜLLER, Jahresb. 1874, pag. 1019; C. H. WOLFF, FRESENIUS' Zeitschr. f. analyt. Ch. 17, pag. 65; BERNTHSEN u. DREWS, Ber. 13, pag. 2283; YOUNG u. RUDOLF, BIEDERMANN's Jahrbuch 1884/85, pag. 472; LEE, Ber. 17, Ref. 449; RAU, Ber. 18, Ref. 303; RAWSON, das. 460. 4) Vgl. DÉPIERRE, Indigofabrikat. in Pondichery u. an d. Küste v. Coromandel, WAGNER's Jahresb. d. ch. Technol. 1877, pag. 868; C. W. SMITH, Verfahren zur Extraction d. Indigos aus der Pflanze, Ber. 6, pag. 1476; RAWSON, Gewinnung von Indigo durch Behandeln d. wässrigen Auszugs d. Pflanze m. Ammoniak od. anderen Alkalien u. Oxydationsmitteln, Journ. soc. of Dyers and Colourists 1886, pag. 2, 140; entn. aus Chemikerztg. 1886, pag. 227. 5) SCHÜTZENBERGER u. DE LALANDE, WAGNER's Jahresber. 1873, pag. 825; LEUCHS, das.; UNDERWOOD, Ber. 10, pag. 1169; PRUD'HOMME, WAGNER's Jahresber. 1877, pag. 872; 1878, pag. 1130. 6) WAGNER's Jahresber. 1881, pag. 434. 879; 1882, pag. 980. 7) KERL-STOHMANN, techn. Ch., Aufl. III, Bd. II, pag. 1255; SCHÜTZENBERGER-SCHRÖDER, Farbstoffe, Bd. II, 1870, pag. 488. 8) BAEYER u. EMMERLING, Ber. 3, pag. 514. 9) BAEYER, Ber. 11, pag. 1296. 10) BAEYER, Ber 12, pag. 456. 11) BAUMANN u. BRIEGER, HOPPE-SEYLER's Zeitschr. 3, pag. 254; Ber. 12, pag. 2166. 12) BAUMANN u. TIEMANN, Ber. 12, pag. 1098. 13) BAEYER, Ber. 13, pag. 2254. 14) BAEYER, Ber. 14, pag. 1741. 15) BAEYER, Ber. 15, pag. 50. 16) BAEYER, Ber. 15, pag. 775. 17) BAEYER u. DREWSEN, Ber. 15, pag. 2856. 18) MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING (Patent), Ber. 15, pag. 2762. 19) BAEYER u. OEKONOMIDES Ber. 15, pag. 2093. 20) BAEYER, Ber. 16, pag. 2188. 21) BAEYER u. DREWSEN, Ber. 16 pag. 2205. 22) EINHORN, Ber. 16, pag. 2208. 23) BAEYER u. BLOEM, Ber. 17, pag. 968. 24) BAEYER, Ber. 17, pag. 972. 25) GERRKOHT, LIEBIG's Ann. 221, pag. 330. 26) GERRKOHT, LIEBIG's Ann. 221, pag. 333. 27) BAEYER, Ann. Suppl. 7, pag. 56; Ber. 1, pag. 17. 28) BAEYER u. EMMERLING, Ber. 2, pag. 679; vergl. BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 163, pag. 141. 29) BAEYER u. CARO, Ber. 10, pag. 692 u. 1262. 30) PRUD'HOMME, Bull. 28, pag. 558. 31) BAEYER, Ber. 12, pag. 459. 32) MORGAN, Jahresber. 1877, pag. 788. 33) DEWAR, Compt. rend. 84, pag. 611. 34) FORRER, Ber. 17, pag. 975, 984. 35) WIDMAN, Ber. 15, pag. 2552. 36) L. HOFFMANN u. KÖNIGS, Ber. 16, pag. 738. 37) FILETI, Ber. 16, pag. 2928; Jahresber. 1883, pag. 822. 38) GRÄBE u. CARO, Ber. 13, pag. 101. 39) LIPP, Ber. 17, pag. 1067. 39a) MAUTHNER u. SUIDA, Wien. Monatsh. 7, pag. 230. 40) NENCKI, Ber. 7, pag. 1593; 8, pag. 337; BAUMANN, Ber. 16, pag. 1106; E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 18, pag. 79 Ref. 41) KÜHNE, Ber. 8, pag. 206; ENGLER u. JANECKE, Ber. 9, pag. 1411; NENCKI, Journ. f. prakt. Ch. (2) 17, pag. 98. 42) BRIEGER, Journ. f. prakt. Ch. (2) 17, pag. 133. 43) TAPPEINER, Ber. 14, pag. 2382. 44) NENCKI, Ber. 8, pag. 1517. 45) NENCKI, Ber. 8, pag. 722. 46) ENGLER u. JANECKE, Ber. 8, pag. 1414. 47) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1131. 47a) CIAMICIAN, Ber. 19, pag. 3028. 48) NENCKI, Ber. 8, pag. 336, 722 u. 1517. 49) H. u. E. SALKOWSKI, Ber. 18, pag. 79 Ref. 50) LEGAL, Ber. 17, pag. 503 Ref. 51) BAEYER, Ber. 10, pag. 1263; 12, pag. 1314. 52) BAEYER, Ber. 13, pag. 2339. 53) BAEYER, Ber. 12, pag. 1309. 54) E. FISCHER, Ber. 19, pag. 2988. 55) BAEYER, Ber. 12, pag. 456. 56) E. FISCHER, Ann. 236, pag. 116; Ber. 19, pag. 1563. 57) E. FISCHER u. HESS, Ber. 17, pag. 559. 58) BAEYER u. JACKSON, Ber. 13, pag. 187. 59) JACKSON, Ber. 14, pag. 879. 60) TREADWELL, Ber. 14, pag. 1466. 61) BRIEGER, Ber. 10, pag. 1027; J. f. pr. Ch. (2) 17, pag. 129. 62) SECRETAN,

ausgedrückte Constitution zu, wonach es als aus einem Benzol- und einem Pyrrolring combinirt erscheint. In der That entspricht diese Anschauungsweise dem Verhalten des Indols und seiner Abkömmlinge vollständig.

Ber. 10, pag. 1031. 63) NENCKI, Journ. f. prakt. Ch. (2) 17, pag. 98. 64) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 651. 65) BAEYER, Ber. 13, pag. 2339. 66) WÄLCHLI, Ber. 11, pag. 509. 67) BRIEGER, Ber. 12, pag. 1985. 68) NENCKI, Ber. 12, pag. 2387. 69) NENCKI, Ber. 13, pag. 2002. 70) BRIEGER, Ber. 13, pag. 2238. 71) TAPPEINER, Ber. 14, pag. 2382. 72) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 18, pag. 410 Ref. 73) O. FISCHER u. GERMAN, Ber. 16, pag. 710. 74) FILETI, Ber. 16, pag. 2927. 75) LIPP, Ber. 17, pag. 2507. 76) E. SALKOWSKI, Ber. 18, pag. 412. 77) DEGEN, Ann. 236, pag. 151. 78) HEGEL, Ann. 232, pag. 214. 79) PICTET, Ber. 19, pag. 1063; ETARD, Compt. rend. 95, pag. 730. 80) HAUPT, Ann. 236, pag. 135. 81) SCHLIEPER, Ann. 236, pag. 135. 82) ANTRICK, Ann. 227, pag. 360. 83) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 13, pag. 189, 2217; 18, pag. 410, 411 Kef. 84) RODER, Ann. 236, pag. 164. 85) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1877, pag. 511. 86) GIRAUD, Jahresber. 1879, pag. 472; 1880, pag. 586. 87) BAEYER u. KNOP, Ann. 140, pag. 1. 88) BAEYER, Ber. 11, pag. 582. 89) BAEYER u. COMSTICK, Ber. 16, pag. 1704. 90) SUIDA, Ber. 12, pag. 1326. 91) GABRIEL u. RUD. MEYER, Ber. 14, pag. 832. 92) GABRIEL u. RUD. MEYER, Ber. 14, pag. 2332. 93) SUIDA, Ber. 11, pag. 584. 94) BEDSON, Jahresber. 1880, pag. 855. 95) SCKMUCK, Jahresber. 1855, pag. 659; 1857, pag. 564; 1858, pag. 465. 96) LAURENT, Journ. f. prakt. Ch. (1) 24, pag. 2; 25, pag. 434; 26, pag. 123; 28, pag. 336; 35, pag. 108, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb., Aufl. IV, Bd. 6. 97) ERDMANN, J. f. pr. Ch. (1) 19, pag. 317; 22, pag. 270; 24, pag. 5, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb., Aufl. IV, Bd. 6. 98) BAEYER, Ber. 11, pag. 1228. 99) CLAISEN u. SHADWELL, Ber. 12, pag. 350. 100) BAEYER, Ber. 13, pag. 2259. 101) FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. 14, pag. 1921. 102) SCHILLINGER u. WLEÜGEL, Ber. 16, pag. 2222. 103) FORRER, Ber. 17, pag. 975. 104) HOFMANN, Ann. 53, pag. 11. 105) HOFMANN, Ann. 115, pag. 280. 106) BAEYER u. KNOP, Ann. 140, pag. 1. 107) KOLBE, Journ. f. prakt. Chem. 30, pag. 84. 108) BAEYER, Ber. 12, pag. 1309. 109) KNOP, Journ. f. prakt. Ch. (1) 97, pag. 860. 110) H. SCHIFF, Ann. 144, pag. 45. 111) V. MEYER, Ber. 16, pag. 2974; CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 17, pag. 142; V. MEYER u. STADLER, Ber. 17, pag. 1034. 112) BAEYER u. LAZARUS, Ber. 18, pag. 2637. 113) H. SCHIFF, Ann. 144, pag. 45; 210, pag. 126. 114) E. BAUMANN, Ber. 18, pag. 890. 115) E. v. MEYER u. BELLMANN, Journ. f. prakt. Ch. 33, pag. 18. 116) SCHWARTZ, Jahresber. 1863, pag. 558. 117) GUMPERT, Journ. f. prakt. Chem. 32, pag. 283. 118) DORSCH, Journ. f. prakt. Chem. 33, pag. 32. 119) ERDMANN, Journ. f. prakt. Chem. (1) 19, pag. 358, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb., Aufl. IV, Bd. 6. 120) LAURENT, Ann. chim. phys. 3, pag. 380. 121) HOFMANN, Ann. 53, pag. 47. 122) G. u. A. SCHLIEPER, Ann. 120, pag. 1. 123) GABRIEL, Ber. 16, pag. 518. 124) BAEYER u. COMSTOCK, Ber. 16, pag. 1704. 125) LAURENT, Journ. f. prakt. Chem. (1) 25, pag. 457; 35, pag. 114, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb. Aufl. IV, Bd. 6, pag. 449, 472; vergl. v. SOMMARUGA u. REICHARDT, Ber. 10, pag. 432. 126) GERICKE, Zeitschr. 1865, pag. 591. 127) H. SCHIFF, Ann. 210, pag. 121. 128) ENGELHARDT, Journ. f. prakt. Chem. 65, pag. 261, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb., IV. Aufl., Bd. 6, pag. 450. 129) v. SOMMARUGA, Ann. 190, pag. 367; 194, pag. 85; Ber. 12, pag. 979; Wiener Monatsb. 1, pag. 575. 130) FRIEDLÄNDER u. WLEÜGEL, Ber. 16, pag. 2227. 131) KOLBE, Journ. f. prakt. Chem. 30, pag. 84, 467. 132) E. v. MEYER u. BELLMANN, Journ. f. prakt. Ch. 30, pag. 486; 33, pag. 18. 133) E. v. MEYER u. G. SCHMIDT, Journ. prakt. Chem. 30, pag. 484; 33, pag. 22. 134) BELLMANN, Journ. f. prakt. Chem. 30, pag. 478. 135) FRIEDLÄNDER u. HENRIQUES, Ber. 15, pag. 2105. 136) FRIEDLÄNDER, Ber. 15, pag. 2572. 137) BAEYER u. KNOP, Ann. 140, pag. 1. 138) SUIDA, Ber. 12, pag. 1326. 139) LAURENT, Journ. f. prakt. Chem. 25, pag. 436; Ann. 28, pag. 346; 47, pag. 159, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb., Aufl. IV, Bd. 6, pag. 452 f. 140) ERDMANN, Journ. f. prakt. Chem. 24, pag. 6; 22, pag. 260, entn. aus GMELIN-LIST-KRAUT, Handb., das. 141) KNOP, Jahresb. 1865, pag. 584. 142) G. u. A. SCHLIEPER, Ann. 120, pag. 1. 143) SCHÜTZENBERGER, Jahresb. 1865, pag. 578. 144) V. MEYER, Ber. 16, pag. 1465. 145) BAEYER u. LAZARUS, Ber. 18, pag. 2637. 146) BAEYER, Ber. 16, pag. 1477. 147) DUIRBERG, Ber. 18, pag. 190. 148) PANAOTOVIC, Journ. f. prakt. Chem. 33, pag. 74.

Den nachfolgenden Ausführungen ist obige Formel zu Grunde gelegt und zwar sind die sechs Kohlenstoffatome des Benzolrings mit den Zahlen 1—6 gekennzeichnet, die noch bleibenden Kohlenstoffatome des Pyrrolrings und das Stickstoffatom desselben mit den griechischen Buchstaben α, β, ν.

Indol, C_8H_7N, wurde zuerst von BAEYER (27) bei der Destillation von Oxindol über erhitzten Zinkstaub erhalten. Es bildet sich unter denselben Umständen aus fast allen Indigoderivaten, namentlich reichlich aus dem bereits erwähnten Oxindol und einem braungelben Reduktionsprodukte des Indigblaus, welches man durch Kochen des letzteren mit Zinn und Salzsäure erhält (27). Es wurde synthetisch von BAEYER und EMMERLING (28) durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile erhalten und entsteht auch nach BAEYER und CARO (29) beim Durchleiten von Aethylanilin und anderer alkylirten Aniline und o-Toluidine, besonders aus Diäthyl-o-Toluidin, durch glühende Röhren. Dagegen liefert Diäthyl-p-Toluidin unter denselben Umständen kein Indol (29). Indol bildet sich, wenn man die Produkte der Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin (vergl. Bd. I, pag. 641) der Oxydation und sodann der Reduktion mit Zinkstaub unterwirft (30), ferner bei der Reduktion von Chloroxindolchlorid durch Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat und Eisenfeile oder in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung mit Natrium, bei der Destillation von Retinindol (31), beim Schmelzen von Carbostyril mit Kali (32). Es tritt bei der Reduktion von Indirubin auf und bildet sich sehr wahrscheinlich, wenn man o-Nitrophenylessigsäurealdehyd, $C_6H_4(NO_2)CH_2COH$, mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt (34); ferner erhält man Indol bei der Destillation von Nitroprophenylbenzoesäure, $C_6H_3\overset{(1)}{(COOH)}\overset{(3)}{(NO_2)}\overset{(4)}{C}{\lessgtr}^{CH_2}_{CH_3}$, mit Kalk (35), beim Durchleiten von Tetrahydrochinolin und Methyltetrahydrochinolin durch mit Bimsteinstücken gefüllte, rothglühende Röhren (36), wenn Dämpfe von Skatol durch eine rothglühende, mit Porzellanstücken gefüllte Röhre streichen oder wenn man Skatol in kleinen Mengen in Proberöhrchen direkt über der Flamme erhitzt, sowie, wenn Cumidindampf durch ein mit Bleioxyd gefülltes, rothglühendes Porzellanrohr geleitet wird (37). Indol entsteht beim Erhitzen von acridinsaurem Kalk (38), bei 3—4stündigem Erhitzen von o-Amidochlorstyrol, $C_6H_4(NH_2)CH{:}CHCl$, mit Natriumalkoholat auf 160—170°.



$$C_6H_4{}^{CH=CHCl}_{NH_2} = C_6H_4{<}^{CH}_{NH}{>}CH + HCl \quad (39).$$

Indol bildet sich in Spuren bei der Destillation von Phenylglycocoll, dessen Ester oder Amid mit Zinkstaub, etwas reichlicher bei Anwendung des Anilids. Eine grössere Ausbeute erhält man beim Erhitzen von Acetyl-o-Toluidin, Polyform-o-toluid, o-Tolylglycocoll, Oxal-o-toluid, sowie von Aethylenditolyldiamin ($C_{16}H_{20}N_2$, aus Aethylbromid und o-Toluidin erhalten) und Diäthylenditolyldiamin ($C_{18}H_{22}N_2$, neben dem vorher genannten Körper bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf o-Toluidin entstehend) mit Zinkstaub Aus Oxal-o-toluidsäure, $CH_3C_6H_5NHCOCOOH$, bildet sich Indol sowohl beim Erhitzen mit Zinkstaub, als auch in besonders reichlicher Menge, wenn man deren Kaliumsalz oder besser noch deren Bariumsalz der trocknen Destillation unterwirft (39a).

Aus Eiweissstoffen bildet es sich bei der Pankreasverdauung und Fäulniss (40), beim Schmelzen derselben mit Kali, hauptsächlich neben Skatol (41), und findet sich in den menschlichen Exkrementen (42), sowie im Darmkanale verschiedener Pflanzenfresser (43).

Darstellung aus Cumidin: Man leitet die Dämpfe von Cumidin (aus Amidocuminsäure

durch Destillation mit Baryt bereitet) durch ein rothglühendes, mit Bleioxyd gefülltes Porzellanrohr. Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der darin unlösliche Theil mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Pikrinsäure gefällt und aus dem Pikrat durch Destilliren mit Ammoniak das Indol in Freiheit gesetzt. 25 Grm. Cumidin liefern 8 Grm. des Pikrats. Neben Indol entsteht bei der Reaction Aethan, Aethylen und etwas Propylen (37).

Das Indol krystallisirt aus Ligroïn in grossen, atlasglänzenden Blättern. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich daraus beim Erkalten zunächst ölig aus und erstarrt später zu benzoesäureähnlichen Blättchen. Leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen löslich. Schmp. 52°. Es siedet bei 245—246° nicht ohne Zersetzung. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell und verbreitet einen lange anhaftenden, eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. Dampfdichte (44). Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mit conc. Salzsäure ein schwer lösliches Salz, das aber schon durch Wasser wieder in seine Componenten zersetzt wird. Die Lösungen von Indol, sowie die Dämpfe desselben färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan kirschroth; die Farbe geht nach einiger Zeit in ein schmutziges Braunroth über (27). Ozon oxydirt das Indol unter Bildung kleiner Mengen Indigblau (45). Chromsaures Kalium und Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure, chlorsaures Kalium und Salzsäure oxydiren das Indol unter Bildung von rothen Farbstoffen neben harzigen Produkten (45). Selbst verdünnte wässrige Lösungen von Indol geben bei Zusatz einiger Tropfen einer Chromsäurelösung sofort einen dunkelviolettbraunen, äusserst voluminösen Niederschlag, der vollkommen unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol ist, sich schwer und mit rother Farbe in Alkohol und in Anilin löst, leicht dagegen und mit schön violetter Farbe in conc. Salzsäure (46). Eisenchlorid erzeugt mit Indol ein graugrünes, in Anilin mit brauner Farbe lösliches Pulver (47). Mit Isatin, Phenanthrenchinon und Glyoxal erzeugt das Indol, wie das Pyrrol (s. Bd. IV, pag. 235) Farbstoffe (47a). Versetzt man verdünnte Indollösungen mit rauchender Salpetersäure, so färbt sich die Lösung zunächst schön roth und wird undurchsichtig. Beim Stehen scheidet sich ein aus rothen, feinen Nädelchen bestehender Niederschlag ab von sogenanntem Nitrosoindolnitrat, $C_{16}H_{13}N_3O \cdot NO_3H$ (?).

Der Körper ist in Wasser und Aether sehr wenig löslich, namentlich in salpetersäurehaltigem Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol mit dunkelrother Farbe. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Aether in Form mikroskopischer Nädelchen gefällt. Die Verbindung ist wenig beständig und zersetzt sich theilweise beim Trocknen im Vacuum; auch beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein und zwar unter Bildung eines braunrothen, in alkoholischer Alkalilösung mit grüner, in conc. Schwefelsäure mit purpurrother Farbe löslichen Körpers. Beim Erhitzen tritt Verpuffung ein. In Alkalien ist der Körper löslich; aus der alkalischen Lösung scheidet Essigsäure gelbe, bald roth werdende Flocken aus, die zwar nach dem Auswaschen frei von Essigsäure sind, jedoch nicht unzersetztes Nitrosoindol darstellen. Bei der Reduction mit alkokolischem Schwefelammonium liefert der Körper sogen. Hydrazoindol, $C_{16}H_{13}N_3$. Das letztere bildet glänzende, gelbe Nadeln, ist in Wasser unlöslich, auch in kaltem Alkohol wenig, dagegen ziemlich leicht in Aether und Chloroform löslich. Es schmilzt bei ca. 140° zu einer tiefblauen Masse, die bei stärkerer Hitze unter Ammoniakentwicklung verkohlt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Roth übergeht. Es wird von Säuren und Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung, in einen dunkelbraunen, in Alkohol und Aether mit carminrother Farbe löslichen Farbstoff übergeführt (48).

Die Rothfärbung, welche bei Zusatz von rauchender Salpetersäure oder verdünnter Natriumnitritlösung und Salpetersäure zu wässrigen Lösungen von Indol auftritt, ist charakteristisch für diesen Körper. Dabei ist jedoch zu bemerken,

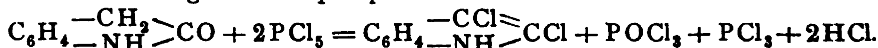
dass zu viel salpetrige Säure der Reaction nachtheilig ist und dass andererseits zu wenig salpetrige Säure zur Bildung eines violetten, in conc. Schwefelsäure mit purpurrother Farbe löslichen Farbstoffs Veranlassung giebt (48). Die Empfindlichkeit der Reaction wird durch Ausschütteln mit etwas Chloroform, das den Farbstoff aufnimmt, sehr gesteigert, und zwar lässt sich das Indol mit Hilfe dieses Verfahrens noch in Lösungen von 1:10000 nachweisen. Skatolcarbonsäure zeigt eine ähnliche Reaction; sie unterscheidet sich jedoch vom Indol durch Nichtflüchtigkeit mit den Wasserdämpfen (49). Versetzt man eine Indollösung mit Nitroprussidnatrium bis zur gelblichen Färbung und alsdann mit einigen Tropfen Natronlauge, so entsteht eine tief violettblaue Färbung, welche beim Ansäuren mit Salzsäure oder Essigsäure in reines Blau übergeht. Diese Reaction ist bei einer Lösung von 1:10000 noch andeutungsweise vorhanden (49, 50).

Sehr charakteristisch für das Indol ist auch das

Indol-Pikrat, $C_8H_7N \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$, welches in langen, rothen, stark glänzenden Nadeln ausfällt, wenn Indol und Pikrinsäure in Benzollösung zusammengebracht werden. Es ist schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem, fast unlöslich in Ligroin (51). Beim Erhitzen der Verbindung mit mässig concentrirter Natronlauge wird das Indol zerstört (Unterschied von Skatol). Dagegen kann durch Destillation mit Ammoniak aus dem Pikrat das Indol in Freiheit gesetzt werden (52). Auf freies Indol wirkt Natronlauge nicht oder wenig ein (49).

Acetylindol, $C_8H_6N(C_2H_3O)$. Indol wird mit Essigsäureanhydrid vier Stunden auf 180—200° erhitzt. — Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 182—183°, ist in kaltem Benzol schwer löslich und sublimirt unzersetzt in vierseitigen, durch die Basis abgestumpften Pyramiden. Daneben bildet sich ein in Benzol leichter löslicher Körper vom Schmp. 146° (53). Ob das Acetyl im Acetylindol an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben (54).

αβ-Dichlorindol (Chloroxindolchlorid), $C_6H_4{<}^{-CCl=}_{-NH-}{>}CCl$, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxindol nach der Gleichung:



$$C_6H_4{<}^{-CH_2-}_{-NH-}{>}CO + 2PCl_5 = C_6H_4{<}^{-CCl=}_{-NH-}{>}CCl + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Oxindol wird in Mengen von 2 Grm. mit dem 3—4fachen Gewicht Fünffachchlorphosphor einige Minuten auf 50—60° erhitzt. Die gebildete flüssige Masse löst man in Aether, giesst die Lösung in mit Wasser angerührte Schlemmkreide und destillirt das Dichlorindol nach dem Verdampfen des Aethers mit den Wasserdämpfen ab.

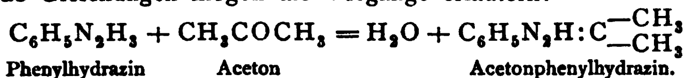
Der Körper entsteht auch aus Dioxindol bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. — Er besitzt einen zugleich an Indol und an Fäces erinnernden und dabei etwas stechenden Geruch. Schmilzt bei 103—104° und krystallisirt aus heissem Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in glänzenden, farblosen Blättchen vom Aussehen des Indols. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Ligroïn. Von Alkalien wird er gelöst, von Säuren aus dieser Lösung wieder unverändert ausgefällt; von Natriumamalgam wird er weder in wässriger, noch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung reducirt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Chlorwasserstoffsäureentwicklung. Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat und Eisenfeile geht er in Indol über, ebenso beim Behandeln mit Natrium in heisser alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung. Bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure liefert das Dichlorindol Retinindol, $(C_8H_8NO)_x$ oder $(C_8H_9NO)_x$, einen amorphen, farblosen Körper, dessen eisessigsaure Lösung beim Versetzen mit salpetrigsaurem Kalium roth gefärbt wird und einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan eine rothe Färbung ertheilt, und welcher bei der Destillation Indol liefert (55, 53).

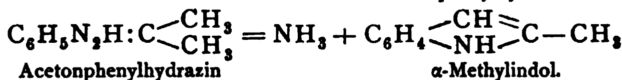
Dass das Chloroxindolchlorid eine Imidogruppe enthält, geht aus seinem Verhalten gegen Jodmethyl hervor. Erhitzt man dasselbe mit 1 Mol. Natronhydrat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren etwa 10 Minuten auf 100°, so erhält man

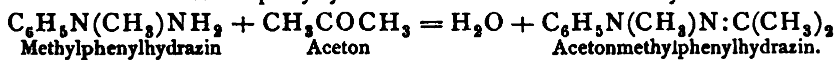
ν-Methyl-αβ-Dichlorindol, $C_8H_4Cl_2N(CH_3)$, einen bei 58—59° schmelzenden Körper, der aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirt und einen schwachen, an Chlorbenzol erinnernden Geruch besitzt. Er ist in Alkalien unlöslich, färbt einen mit Salssäure angefeuchteten Fichtenspan nicht, wird von salpetriger Säure nicht angegriffen, während dies beim Chloroxindolchlorid der Fall ist. Mit den Wasserdämpfen ist er flüchtig (16).

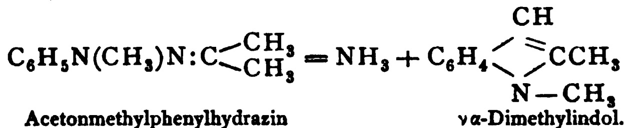
Eine leicht ausführbare und einer allgemeineren Anwendung fähige Methode zur Synthese von Abkömmlingen des Indols ist in neuerer Zeit von E. FISCHER (56) aufgefunden worden. Sie beruht auf der Thatsache, dass Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit primären oder secundären Hydrazinen in Reaction treten (vergl. d. Art. Hydrazine) und dass bei diesem Vorgang unter Abspaltung von Wasser Produkte gebildet werden, welche man durch Ammoniakentziehung in Indole überführen kann.

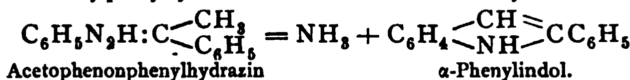
Folgende Gleichungen mögen die Vorgänge erläutern:



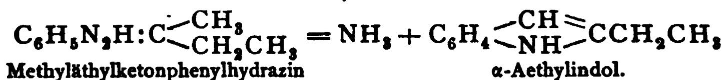


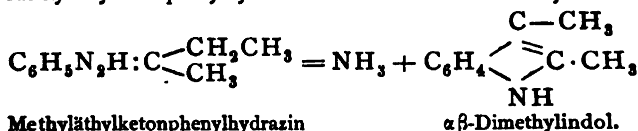




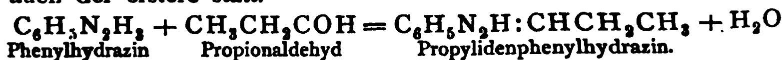


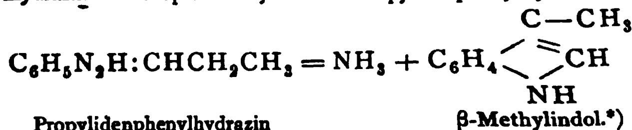
Enthält das Keton neben dem Carbonyl zugleich Methyl und Methylen, so können zwei isomere Indole entstehen, z. B.



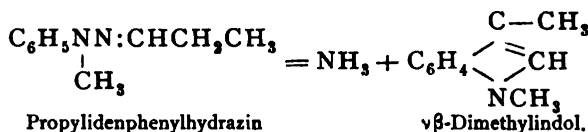


Der letztere Vorgang ist stets der überwiegende, gleichzeittg findet jedoch immer auch der erstere statt.

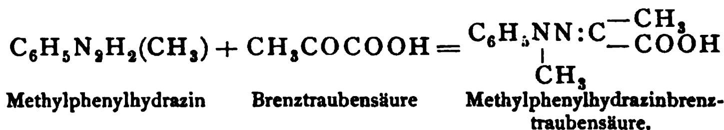




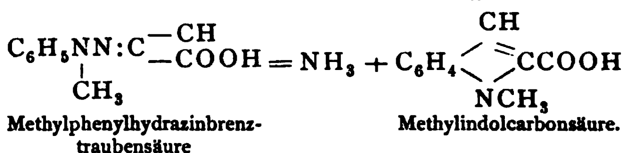
*) Aus den Verbindungen des Acetaldehyds mit den Hydrazinen des Benzols konnten bis-



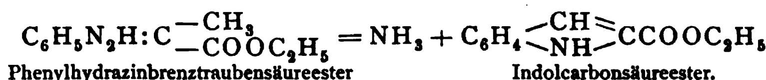
Propylidenphenylhydrazin vβ-Dimethylindol.



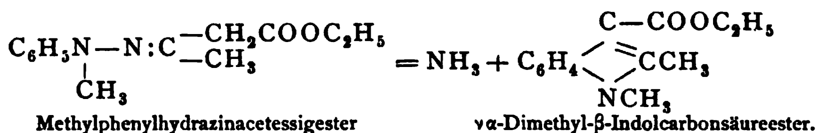
Methylphenylhydrazin Brenztraubensäure Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure.



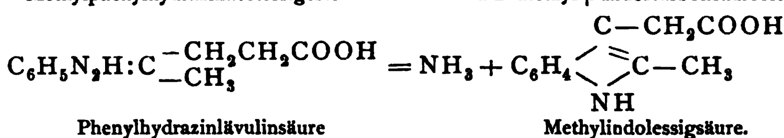
Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure Methylindolcarbonsäure.



Phenylhydrazinbrenztraubensäureester Indolcarbonsäureester.



Methylphenylhydrazinacetessigester vα-Dimethyl-β-Indolcarbonsäureester.



Phenylhydrazinlävulinsäure Methylindolessigsäure.

Im Sinne dieser Gleichung geht die Spaltung der Phenylhydrazinlävulinsäure der Hauptsache nach vor sich. Indessen bildet sich auch in kleiner Menge Indolpropionsäure, $C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}CCH_2CH_2COOH$ (vergl. oben die Spaltung des Methyläthylketonphenylhydrazins).

Ebenso wie das Phenylhydrazin gehen seine Homologen und Substitutionsprodukte, wie überhaupt alle aromatischen Hydrazine die gleiche Reaction ein. Als Ammoniak anziehende Mittel können Mineralsäuren oder Metallchloride, am vortheilhaftesten Zinkchlorid, in Anwendung kommen. Doch richtet sich die Wahl des einen oder des anderen Mittels nach der Natur der verwandten Hydrazinverbindung. Auch müssen danach im Uebrigen die Versuchsbedingungen sehr variirt werden.

Ein Vergleich der zahlreich bekannten Indole führt zu folgendem Resultat:

1. Der fäcalartige Geruch des Indols findet sich wieder in den Mono- und Dimethylverbindungen, mit Ausnahme derjenigen, welche das Methyl an Stickstoff gebunden enthalten. Durch den Eintritt von Phenyl wird die Flüchtigkeit und der Geruch des Indols aufgehoben. Auch die Naphtindole (s. d. Art. Naphtalin) und die Carbonsäuren sind nahezu geruchlos.

2. Sämmtliche Indolderivate verbinden sich mit Pikrinsäure.

3. Mit Ausnahme der Carbonsäuren werden dieselben durch Zinkstaub und Salzsäure in Hydrobasen verwandelt (s. unten).

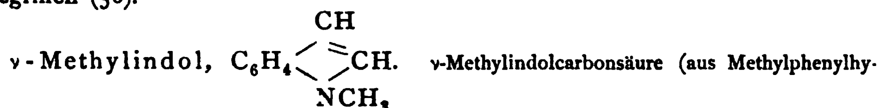
4. Die Fichtenholzreaction des Indols fehlt den Carbonsäuren und den

---

her keine Indole gewonnen werden. Dagegen bildet sich aus der Aldehydverbindung des β-Naphtylhydrazins in kleiner Menge das Naphtindol (s. den Art. Naphtalin) (56).

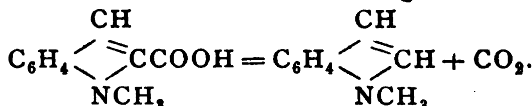
$\alpha\beta$-Derivaten. Alle übrigen geben die Reaction, aber mit verschiedener Schärfe; auch macht sich ein Unterschied in der Färbung bemerkbar.

5. Sehr verschieden verhalten sich die Indolabkömmlinge gegen salpetrige Säure. Das Indol bildet in Gegenwart von Salpetersäure das sogenannte salpetersaure Nitrosoindol (s. oben). Ein ähnliches Produkt entsteht aus dem ν-Methylindol; α-Methyl- und Phenylindol werden durch salpetrige Säure in complicirte Produkte verwandelt, welche keine Nitrosoreaction zeigen. β- und $\alpha\beta$-Derivate liefern Nitrosamine. Auch $\nu\alpha\beta$-Trimethylindol wird von salpetriger Säure leicht angegriffen (56).



ν-Methylindol, $C_6H_4\langle\overset{CH}{\underset{NCH_3}{}}\rangle CH$. ν-Methylindolcarbonsäure (aus Methylphenylhydrazin und Brenztraubensäure, s. unten) wird im Oelbade auf ungefähr 205° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, das entstehende Oel mit Wasserdampf destillirt, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren und Trocknen mit kohlensaurem Kali der Destillation unterworfen. Ausbeute aus 18 Grm. Methylindolcarbonsäure 12 Grm. reines Methylindol.

Das Methylindol bildet sich nach der Gleichung:



$$C_6H_4\langle\overset{CH}{\underset{NCH_3}{}}\rangle CCOOH = C_6H_4\langle\overset{CH}{\underset{NCH_3}{}}\rangle CH + CO_2.$$

Es entsteht auch nach LIPP (75) aus o-Methylamidochlorstyrol, $C_6H_4(NHCH_3)CH{=}CHCl$, beim Behandeln mit Natriumäthylat. Es bildet ein schwach gelb gefärbtes, bei 239° siedendes Oel von schwachem, an die aromatischen Basen erinnerndem Geruch, der mit dem Indolgeruch wenig Aehnlichkeit hat. Erstarrt selbst bei — 20° nicht. In Wasser fast nicht löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Von concentrirter Salzsäure wird es gelöst, aber schon durch Wasser aus der Lösung wieder abgeschieden. Heisse concentrirte Salzsäure verwandelt es in harzige Produkte; ebenso wirkt concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rothviolett. Die Lösung des Körpers in Eisessig wird durch Natriumnitritlösung intensiv dunkelroth gefärbt, ebenso eine Emulsion mit Wasser von rauchender Salpetersäure. Das dabei entstehende, in Wasser unlösliche Produkt ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, aus denen sich ein bei 237° schmelzender, aus Alkohol in feinen, grünlichgelben Nadeln krystallisirender Körper isoliren lässt (57). Durch geeignete Oxydationsmittel kann das ν-Methylindol in Methylpseudoisatin (s. u.) übergeführt werden (57).

ν-Methylindol-Pikrat, $C_8H_9N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich in rothen Nadeln ab, wenn man ν-Methylindol mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Aether zusammenbringt. — In heissem Benzol sehr leicht, in Aether schwerer löslich. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in dunkelrothen Prismen (57, 75).

Acetyl-ν-Methylindol, $C_9H_8N\cdot C_2H_3O_2$, entsteht, wenn man ν-Methylindol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt. — Ist dem im Nachfolgenden beschriebenen Acetylmethylketol sehr ähnlich (54).

Mit Phtalsäureanhydrid liefert das ν-Methylindol, wenn man diese Körper in Gegenwart von Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt, gleichfalls eine Verbindung. Dieselbe ist, im Gegensatz zu der in gleicher Weise aus Methylketol entstehenden, in Alkalien unlöslich (54).

Benzyliden-ν-Methylindol, $C_6H_5CH:(C_9H_8N)_2$. Aus ν-Methylindol

beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart einer kleinen Menge Chlorzink auf 100° erhalten. — Krystallisirt aus Aceton in gut ausgebildeten, bei 197° schmelzenden Krystallen (54).

Methylketol (α-Methylindol), $C_6H_4<^{CH}_{NH}>CCH_3$, bildet sich bei der Reduction von o-Nitrophenylaceton mit Zinkstaub und Ammoniak, [$C_6H_4(NO_2)CH_2COCH_3 + 6H = C_6H_4(NH_2)CH_2COCH_3 + 2H_2O = C_9H_9N + 3H_2O$] (58), sowie beim Behandeln von Acetonphenylhydrazin mit Zinkchlorid (56).

1 Thl. Acetonphenylhydrazin, $C_6H_5N_2H:C(CH_3)_2$, (aus Phenylhydrazin und Aceton bereitet, s. d. Art. Hydrazine), wird mit 5 Thln. Chlorzink gemengt und das Gemenge zur Erzielung einer möglichst gleichmässigen Mischung unter Umrühren etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Bringt man sodann die Masse in ein auf 180° erwärmtes Oelbad, so färbt sie sich bald dunkler, und entfernt man jetzt das Gefäss aus dem Bade, so vollzieht sich die Reaction beim Umrühren in kurzer Zeit. Das Produkt wird mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser bis zur Lösung des Chlorzinks auf dem Wasserbade behandelt und sodann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Metbylketol geht als krystallinisch erstarrendes Oel über. Man erhält 52—55 ℔ vom Gewicht des angewandten Acetonphenylhydrazins. Zur vollständigen Reinigung wird das Methylketol aus Ligroïn umkrystallisirt (56).

Nadeln oder Blättchen. Schmp. 60°. Siedep. 272° (bei 750 Millim., Quecksilber ganz in Dampf). Dampfdichte (60). Das Methylketol besitzt einen indolartigen Geruch, färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth. In heissem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Löslich in concentrirter Salzsäure. Auf Zusatz einer Spur von Bromwasser oder einer angesäuerten Chlorkalklösung zu einer wässrigen Lösung von Methylketol tritt eine augenblicklich wieder verschwindende, blaue Färbung auf. Salpetrige Säure färbt die angesäuerte wässrige Lösung gelb (58); nach einiger Zeit fällt ein gelber, pulvriger, amorpher Niederschlag (59). Die Eisessiglösung wird durch Natriumnitrit roth gefärbt; dabei entsteht kein gewöhnlicher Nitrosokörper. Eisenchlorid und Chromsäure färben das Methylketol rothbraun; dieselbe Veränderung erleidet es beim Liegen an der Luft im unreinen Zustande (56). Uebermangansaures Kalium oxydirt dasselbe zu Acetyl-o-Amidobenzoesäure; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es Hydromethylketol (59). Beim Behandeln des Methylketols mit Chloroform und Alkali, sowie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, entstehen Derivate des Chinolins, mit Isatin, Phenanthrenchinon und Glyoxal erzeugt es wie das Pyrrol (s. Bd. IV, pag. 235) Farbstoffe (47a).

Das Pikrat krystallisirt in gelbrothen Nadeln.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_9N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, fällt in gelben Nadeln aus und wird schon durch kaltes Wasser zersetzt.

Acetylmethylketol, $C_9H_8N(C_2H_3O)$. Methylketol wird mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat gekocht. — Krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln. Schmp. 195—196° (59). Die Acetylgruppe ist in diesem Körper nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden, wie aus der Aehnlichkeit desselben mit dem Acetyl-ν-Methylindol, sowie auch daraus hervorgeht, dass er sich gegen Phenylhydrazin wie ein Keton verhält. Erwärmt man ihn nämlich in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade, so entsteht eine Phenylhydrazinverbindung $C_{17}H_{17}N_3$. Es verhält sich also das Methylketol gegen Essigsäureanhydrid analog dem Pyrrol (s. Bd. IV, pag. 238) (54).

Phtalsäureanhydrid und Methylketol vereinigen sich beim Erwärmen mit etwas Chlorzink auf dem Wasserbade zu einem Körper $C_9H_9N \cdot C_8H_4O_3$,

welcher sich wie eine Säure verhält und beim Erhitzen auf 200° unter Entwicklung von Kohlensäure eine tiefrothe Flüssigkeit liefert (54).

Benzylidenmethylketol, $C_6H_5CH:(C_9H_8N)_2$, entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn 1 Thl. Benzaldehyd mit 2 Thln. Methylketol auf dem Wasserbade erwärmt wird. Auch Paraldehyd wirkt bei Gegenwart von etwas Chlorzink auf Methylketol unter Bildung eines aus Alkohol und Aceton gut krystallisirenden Körpers ein (54).

Methylketol-Azobenzol, $C_6H_5N = NC_9H_8N$, bildet sich, wenn Methylketol und Diazobenzolchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von essigsauren Salzen zusammengebracht werden. — Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116°. Liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure neben Anilin das durch sein schwer lösliches Hydrochlorat sich auszeichnende Amidomethylketol (54).

Hydromethylketol, $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH-CH_3$, bildet sich beim Erwärmen von Methylketol mit conc. Salzsäure und Zinn auf dem Wasserbade. — Mit den Wasserdämpfen flüchtiges, stechend riechendes Oel. Starke Base.

Das Platinsalz, $(C_9H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Salzsäure in orangegelben Nadeln. Durch Wasser wird es zersetzt.

Acetylhydromethylketol, $C_9H_{10}N\cdot C_2H_3O$. Schmp. 55—56° (59).

Nitrosohydromethylketol, $C_9H_{10}N\cdot NO$. Gelbe, bei 54—55° schmelzende Krystalle. In conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich, in conc. Salzsäure mit rother Farbe. Zeigt die Liebermann'sche Reaction und liefert bei der Reduction wieder Hydromethylketol (59).

Skatol (β-Methylindol), $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle CH$, wurde von Brieger (61) in den menschlichen Fäces aufgefunden (71) (in den Hundeexcrementen fehlt es) und entsteht bei der Fäulniss von Eiweisskörpern (62, 63, 64, 66, 67, 68, 69, 70, 49, 71, 72), beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali (63), wenn Indigo mit Zinn und Salzsäure gekocht und das so erhaltene gelbe Reductionsprodukt feucht mit überschüssigem Zinkstaub destillirt wird (65).

Bei diesen Processen erhält man stets neben Skatol das sehr ähnliche Indol (s. dieses). Um beide zu trennen, destillirt man die Pikrate mit mässig conc. Natronlauge. Dabei wird das Indol zerstört (65).

Skatol bildet sich ferner beim Behandeln von Chlorzinkanilin mit Glycerin (73), bei der Destillation von o-nitrocuminsaurem Baryum mit Zinkstaub oder Eisenfeile, bei der Destillation eines Gemisches von o-nitrocuminsaurem und amidocuminsaurem Baryum mit trockenem Barythydrat (74), beim Erhitzen der Skatolcarbonsäure (s. diese). Man gewinnt es am besten aus Propylidenphenylhydrazin, $C_6H_5N_2H:CHCH_2CH_3$ (56.)

10 Grm. Propylidenphenylhydrazin werden mit der gleichen Menge gepulvertem, trockenem Chlorzink gemischt. Dabei tritt sofort eine lebhafte Reaction ein. Sobald diese vorüber ist, erhitzt man 1—2 Minuten im Oelbade auf 180°, digerirt mit Wasser und destillirt schliesslich mit den Wasserdämpfen. Ausbeute 34 % des angewandten Propylidenphenylhydrazins. Wird zur vollständigen Reinigung aus Ligroin umkrystallisirt (56).

Skatol schmilzt bei 95° und siedet bei 265—266° (Quecksilber ganz im Dampf, Druck 755 Millim.). Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn blendend weisse Blättchen, zeigt einen intensiven und anhaftenden, an Fäces er-

innernden Geruch. Durch nascenten Wasserstoff wird es in eine Dihydroverbindung, $C_9H_{11}N$, verwandelt. Bringt man einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspan in eine wässrige oder alkoholische Lösung von Skatol, so färbt er sich nicht; imprägnirt man jedoch einen Fichtenspan mit einer heissen Lösung von Skatol in verdünntem Alkohol und taucht ihn dann in kalte, starke Salzsäure, so färbt er sich kirschroth, welche Farbe nach einiger Zeit in ein dunkles Violett übergeht. Die Reaction ist nicht so empfindlich wie beim Indol und Methylketol. In einer wässrigen Skatollösung entsteht auf Zusatz von salpetriger Säure eine weissliche Trübung (Brieger, Baeyer); eine Lösung von Skatol in Eisessig färbt sich mit Natriumnitrit dunkelgelb und lässt auf Zusatz von Wasser ein Nitrosamin fallen (56). Skatol liefert bei der Einwirkung von Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink eine gut krystallisirende Verbindung, welche sich von den entsprechenden Verbindungen des ν-Methylindols und des Methylketols durch viel grössere Löslichkeit und niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet (54). Verhalten im Organismus (s. Bd. IV, pag. 589).

3-Methylindol (p-Methylindol), bildet sich bei der Destillation von p-Tolylamido-p-Methyloxindol mit Zinkstaub. Das in ziegelrothen Nadeln krystallisirende Pikrat besitzt die Formel $CH_3C_6H_3:C_2H_3N + C_6H_2(NO_2)_3OH$ (147).

ν-Aethylindol, $C_8H_6N(C_2H_6)$, entsteht beim Erhitzen der ν-Aethylindolcarbonsäure (aus Aethylphenylhydrazin und Brenztraubensäure, s. unten), auf 185 bis 190°. — Oel. Siedep. ca. 247°. Giebt auf dem Fichtenspan und mit salpetriger Säure dieselben Farbenerscheinungen wie die entsprechende Methylverbindung. Liefert ebenso mit Pikrinsäure ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat und kann in Aethylpseudoisatin übergeführt werden (57).

αβ-Dimethylindol, $C_8H_6N(CH_3)_2$, wird aus Methyläthylketonphenylhydrazin durch Behandeln mit Chlorzink und durch Erhitzen von Methylindolessigsäure (aus Phenylhydrazin und Lävulinsäure, s. unten) erhalten.

Methyläthylketonphenylhydrazin wird mit der fünffachen Menge Chlorzink gemischt und einige Minuten auf 180° im Oelbad erhitzt. Im Uebrigen verfährt man wie bei der Darstellung des Methylketols. Ausbeute 45 % von der angewandten Phenylhydrazinverbindung. Wird zur Reinigung aus Ligroïn umkrystallisirt. Hierdurch kann jedoch ein fremder Körper (wahrscheinlich $C_6H_4\left\langle{CH \atop NH}\right\rangle CC_2H_5$) nicht vollständig entfernt werden. Um dies zu bewirken, stellt man die Nitrosoverbindung dar, welche durch reducirende Mittel wieder in das Dimethylindol zurückverwandelt wird.

Schmp. 106°. Siedep. 285° (bei 750 Millim. Druck, Quecksilber ganz im Dampf). Dem Indol ähnlich riechende, glänzende Blättchen, welche selbst in heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Liefert in Benzollösung ein in dunkelrothen Nadeln ausfallendes Pikrat und durch Zinkstaub und Salzsäure eine stark basische Hydroverbindung. Die Fichtenspanreaction zeigt es nicht (56). Fügt man zu seiner Lösung in Eisessig die berechnete Menge Natriumnitrit in conc. wässriger Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und auf Zusatz von wenig Wasser fällt ein krystallinischer, gelber Niederschlag von Nitrosodimethylindol, $C_6H_4\left\langle{CCH_3 \atop NNO}\right\rangle C-CH_3$. Das Nitrosoderivat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 61—62°, welche von conc. Salzsäure in gelinder Wärme zu einer blauvioletten Flüssigkeit gelöst werden. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Zinkstaub und

wenig Salzsäure, so wird es unter lebhafter Reaction wieder in das Dimethylindol zurückverwandelt (56).

vα-Dimethylindol, $C_8H_5N(CH_3)_2$. 1 Thl. Acetonmethylphenylhydrazin (aus Methylphenylhydrazin und Aceton) wird mit 5 Thln. gepulvertem, trocknem Chlorzink 3—4 Stunden im Oelbad auf 130° erhitzt, die Schmelze mit heissem Wasser versetzt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das Dimethylindol mit Wasserdampf abdestillirt. Ausbeute 50 % von der angewandten Hydrazinverbindung. Zur Reinigung krystallisirt man aus Ligroin um.

Weisse Nadeln vom Schmp. 56°. Unzersetzt destillirbar. Löst sich in conc. Salzsäure ohne Veränderung. Gegen salpetrige Säure verhält es sich wie Methylketol. Seine salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan wie Indol. Liefert ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat und bei der Reduction eine Hydrobase (77).

vβ-Dimethylindol, $C_8H_5N(CH_3)_2$. Aus Propylidenmethylpenylhydrazin durch Behandeln mit Chlorzink. — Oel, von 230—255° destillirend (77).

v-3-Dimethylindol (Methyl-p-tolindol), $CH_3 \cdot C_8H_5N \cdot CH_3$. Aus v-3-Methylindolcarbonsäure (aus Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure, s. unten) beim Erhitzen auf 220—230° entstehend. — Flüssig, bei etwa 242—245° destillirend. Mit Pikrinsäure bildet es ein krystallisirendes Pikrat; mit rauchender Salpetersäure giebt es eine rothe Färbung und färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth (78).

v-1-Dimethylindol, (Methyl-o-tolindol), $CH_3C_8H_5NCH_3$. Entsteht durch Erhitzen von v-1-Methylindolcarbonsäure (aus Methyl-o-tolylhydrazin und Brenztraubensäure, s. unten). — Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettroth; verhält sich gegen Pikrinsäure und salpetrige Säure wie Indol (78).

3-Methyl-v-Aethylindol, (Aethyl-p-tolindol),

$$C_{11}H_{13}N = CH_3C_6H_3 \langle {CH \atop NC_2H_5} \rangle CH.$$

Durch Erhitzen der v-Aethyl-1-Methylindolcarbonsäure (aus Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure, s. unten) dargestellt. — Siedep. 253—255°. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettroth. Eine wässrige Emulsion wird von rauchender Salpetersäure roth gefärbt (78).

α-Methyl-β-Aethylindol, $C_6H_4 \langle {C-C_2H_5 \atop NH} \rangle CCH_3$. Methylpropylketonphenylhydrazin, $C_6H_5N_2HC(CH_3)(C_3H_7)$, wird, mit der 5fachen Menge Chlorzink gemischt, erst ½ Stunde auf dem Wasserbade und dann 8—10 Minuten im Oelbad auf 180° erhitzt. Die mit Wasser und etwas Schwefelsäure behandelte Masse wird mit den Wasserdämpfen destillirt.

Siedep. 291—293° (Quecksilber ganz im Dampf, Druck 750 Millim.). Erstarrt in einer Mischung von Eis und Kochsalz noch nicht. Bildet ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessiglösung ein Nitrosamin (dunkelgelbes, nicht erstarrendes Oel) (56).

vαβ-Trimethylindol, $C_8H_4N(CH_3)_3$, entsteht aus Methyläthylketonmethylphenylhydrazin bei 10 Minuten langem Erhitzen mit Chlorzink auf 180°, sowie wenn Dimethylindolessigsäure einige Stunden auf 210—218° erhitzt wird. Letztere Methode ist zur Darstellung der reinen Verbindung vorzuziehen. — Siedep. gegen 280°. In Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht und auch in Wasser, zumal in heissem, in merklicher Menge löslich. Zeigt die Fichtenspanreaktion nicht. Die kalte Eisessiglösung wird durch Natriumnitrit tief braun gefärbt und auf Zusatz

von Wasser fällt ein dunkler Niederschlag, der kein einfaches Nitrosamin ist. In Salzsäure ist das Trimethylindol löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden.

vαβ-Trimethylindolpikrat, $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$, krystallisirt aus heissem Benzol in dunkelrothen Nadeln. Schmp. 150° (77).

v-Phenylindol, $C_8H_6NC_6H_5$, Phenylindolcarbonsäure (s. unten) wird längere Zeit auf 200—210° erhitzt. — Mit dem Wasserdampf flüchtiges, unzersetzt siedendes Oel. Bringt man die alkoholische Lösung auf einen Fichtenspan und versetzt mit Salzsäure, so wird eine intensiv blauviolette Färbung hervorgebracht (57).

α-Phenylindol, $C_8H_6NC_6H_5$, entsteht aus o-Amidodesoxybenzoin, $C_6H_4(NH_2)CH_2COC_6H_5$, durch Wasserabspaltung, sowie wenn Benzyliden-o-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)N=CHC_6H_5$, durch glühende Röhren geleitet wird (79). Es bildet sich nahezu quantitativ, wenn Acetophenonphenylhydrazin, $C_6H_5N_2H:C(CH_3)C_6H_5$, mit der fünffachen Menge Chlorzink 3—5 Minuten im Oelbad auf 170—180° erhitzt wird. — Blättchen. Siedep. über 360°. Schmp. 187°. Natriumnitrit erzeugt in der Eisessiglösung einen gelblichen, mikrokrystallinischen Niederschlag, der die LIEBERMANN'sche Reaction nicht zeigt. Färbt den Fichtenspan blauviolett (56). Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einem rothen, unbeständigen Pikrat. In verdünnten Mineralsäuren ist es unlöslich. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure liefert ein in hochrothen Nadeln ausfallendes Platindoppelsalz, das von Wasser oder Alkohol sofort zersetzt wird. Liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine mit Wasserdämpfen flüchtige Dihydroverbindung, welche eine ziegelrothe Fichtenspanreaction zeigt, ein Nitrosoderivat und ein bei 191° unter Zersetzung schmelzendes, in breiten, gelbrothen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat liefert (79).

β-Phenylindol, $C_8H_6NC_6H_5$. Aus Phenylacetaldehyd und Phenylhydrazin (80).

αβ-Diphenylindol, $C_8H_5N(C_6H_5)_2$, Desoxybenzoin-Phenylhydrazin kann durch Schmelzen mit Chlorzink in diesen Körper übergeführt werden. Besser geschieht dies jedoch durch Salzsäure in alkoholischer Lösung.

Man löst das Desoxybenzoinphenylhydrazin in heissem Alkohol und fügt etwa ½ Vol. starker alkoholischer Salzsäure hinzu. Unter lebhafter Reaction scheidet sich Salmiak ab. Man versetzt mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und dampft auf dem Wasserbade ab. Das Indol scheidet sich als braunes, bald erstarrendes Oel aus. Man krystallisirt aus heissem Ligroin und destillirt unter 40 Millim. Druck. Sodann wird in heissem Benzol gelöst und die concentrirte Flüssigkeit mit Ligroin versetzt, wodurch der Körper auskrystallisirt.

Farblose, flächenreiche Krystalle. Schmp. 122—123°. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. Seine Lösungen besitzen eine schön blaue Fluorescenz. Geruchlos; färbt den Fichtenspan nicht. Bildet ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat (81).

v-Benzylindol, $C_8H_6NC_7H_7$, bildet sich beim Erhitzen von Benzylindolcarbonsäure (s. unten). Krystallisirt aus absolutem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 44·5°, ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, in Benzol, Ligroin, Aether und Alkohol leicht löslich. Bringt man die alkoholische Lösung auf einen Fichtenspan und befeuchtet mit Salzsäure, so entsteht eine intensiv rothviolette Färbung. Gegen salpetrige Säure verhält es sich dem Indol ähnlich und giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung (82).

α-Indolcarbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CCOOH$. Phenylhydrazinbrenztraubensäure lässt sich weder mit Hilfe von Säuren, noch von Chlorzink vortheilhaft in diese Verbindung überführen. Dagegen werden sowohl Phenylhydrazinbrenztraubensäure-Methyl- als -Aethylester ziemlich glatt in die Ester der Indolcarbonsäure übergeführt. — 5 Grm. Phenylhydrazinbrenztraubensäureester werden, gemischt mit 5 Grm. Chlorzink, in ein auf 195° erhitztes Oelbad gebracht. Nach Eintritt der Reaction wird das Gefäss aus dem Bade entfernt. Man behandelt die Schmelze mit sehr verdünnter Salzsäure zur Lösung des Chlorzinks und schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Lösung kann man mit Natronlauge eine kleine Menge Indolcarbonsäure entziehen. Den Ester derselben erhält man durch nachheriges Abdestilliren des Aethers und Destillation des Rückstandes unter 40—50 Millim. Druck als gelbe, grösstentheils erstarrende Flüssigkeit. Man wäscht ihn mit Ligroin, krystallisirt aus Alkohol um und verseift ihn schliesslich durch 5—10 Minuten langes Kochen mit mässig verdünnter Kalilauge, die man mit etwas Alkohol versetzt hat. Die Säure wird aus der verdünnten Lösung mit Schwefelsäure gefällt.

α-Indolcarbonsäure krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Benzol in Blättchen, welche bei 196° zusammensintern und bei 200—201° unter geringer Zersetzung zu einer roth gefärbten Flüssigkeit schmelzen. Destillirt bei raschem Erhitzen grösstentheils unzersetzt. In heissem Wasser und Benzol ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Erleidet beim Erhitzen für sich, sowie mit Wasser auf höhere Temperatur Zersetzung in Indol und Kohlensäure. Färbt den Fichtenspan nicht. Die Alkalisalze werden durch concentrirte Alkalilauge krystallinisch gefällt. Das Silbersalz ist ein weisser, flockiger Niederschlag, das Bariumsalz ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Das Pikrat bildet goldgelbe Nadeln. Beim Behandeln der Eisessiglösung mit Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) erhält man gelbgefärbte, in Alkali mit tiefrother Farbe lösliche Krystalle (56).

ν-Methyl-α-Indolcarbonsäure, $C_8H_5N(CH_3)COOH$. Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wird mit der 15fachen Menge 10proc. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Methylindolcarbonsäure scheidet sich in Nadeln ab. Man filtrirt nach dem Abkühlen und dampft die Mutterlauge ein.

Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 212°. In heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Conc. Mineralsäuren lösen sie mit rother Farbe. Liefert bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur ν-Methylindol und Kohlensäure (57).

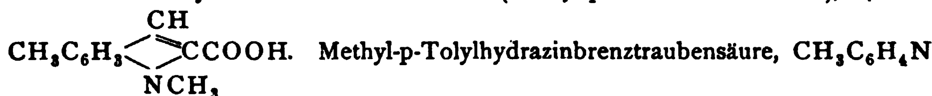
Skatolcarbonsäure, $C_9H_8N\cdot COOH$. Produkt der Eiweissfäulniss. — Krystallisirt aus Benzol in Blättchen, schmilzt bei 164° und spaltet sich bei weiterem Erhitzen in Skatol und Kohlensäure. Die Alkalisalze sind leicht löslich; neutrale Lösungen geben allmählich mit essigsaurem Blei einen Niederschlag. Während sich die freie Säure mit der Zeit zersetzt, halten sich neutrale Natriumsalzlösungen sehr gut. Scheint ein normaler Bestandtheil des Urins zu sein. Verhalten im Organismus (83).

ν-Aethyl-α-Indolcarbonsäure, $C_8H_5N(C_2H_5)COOH$. Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure, $C_6H_5N(C_2H_5)N:C(CH_3)COOH$, wird mit dem 3fachen Volum 20proc. Salzsäure behandelt (s. ν-Methyl-α-Indolcarbonsäure). — Scheidet sich beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Ligroin in farblosen Nadeln ab. Schmp. 183°. Spaltet sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und ν-Aethylindol. Liefert bei geeigneter Oxydation Aethylpseudoisatin (57).

γα-Dimethyl-β-Indolcarbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{C-COOH}_{NCH_3}\rangle CCH_3$. Methylphenyl-

hydrazinacetessigester, $C_6H_5N(CH_3)N:C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$, wird mit der fünffachen Menge Chlorzink zunächst auf dem Wasserbade und dann fünf Minuten im Oelbad auf 150° erwärmt. Dabei bildet sich der in feinen Nadeln krystallisirende, bei 95° schmelzende Ester, der durch Verseifen mit 20proc. alkoholischer Kalilauge in die Säure übergeführt wird. — να-Dimethyl-β-Indolcarbonsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 185° unter theilweiser Zersetzung. Das Silbersalz bildet einen weissen, dichten Niederschlag. Die Alkalisalze werden durch concentrirte Alkalilösungen aus ihrer Lösung gefällt. Ein mit der warmen alkalischen oder alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspan färbt sich mit starker Salzsäure intensiv roth. Jedoch scheint diese Reaction durch vorherige Bildung von Dimethylindol bedingt zu sein, da der beständigere Ester der Säure sie nicht zeigt. Im Oelbad auf 200—205° erhitzt, zerfällt die Säure in Kohlensäure und να-Dimethylindol (77).

3ν-Dimethyl-α-Indolcarbonsäure (Methyl-p-tolindolcarbonsäure),



$CH_3C_6H_3<\begin{matrix}CH\\NCH_3\end{matrix}>CCOOH$. Methyl-p-Tolylhydrazinbrenztraubensäure, $CH_3C_6H_4N(CH_3)N:C(CH_3)COOH$, wird mit der 20fachen Menge 10proc. Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt (s. ν-Methyl-α-Indolcarbonsäure). — Krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, die bei 221° unter Gasentwicklung schmelzen. Das Natriumsalz wird aus seinen Lösungen durch concentrirte Natronlauge gefällt. Die Säure zerfällt beim Erhitzen auf 220—230° in Kohlensäure und 3ν-Dimethylindol; bei geeigneter Oxydation liefert sie Methylpseudo-p-tolisatin (78).

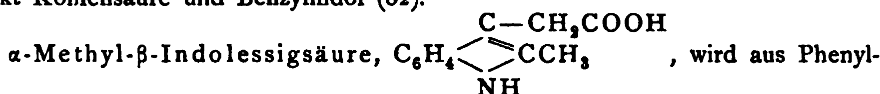
1ν-Dimethyl-α-Indolcarbonsäure (Methyl-o-tolindolcarbonsäure), $C_8H_4N(CH_3)_2COOH$, scheidet sich ab, wenn Methyl-o-tolylhydrazinbrenztraubensäure mit der 20fachen Menge Phosphorsäurelösung (spec. Gew. 1·17) auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 209—210°. Zeigt beim Erhitzen und bei der Oxydation das Verhalten der vorher beschriebenen Säure (78).

ν-Aethyl-3-Methyl-α-Indolcarbonsäure (Aethyl-p-tolindolcarbonsäure), $C_8H_4N(C_2H_5)(CH_3)COOH$, Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure, $CH_3C_6H_4N(C_2H_5)N:C(CH_3)COOH$, wird mit Salzsäure oder besser Phosphorsäure erwärmt (s. die vorhergehende Säure). — Schmp. 202°. Erleidet beim Erhitzen und bei der Oxydation die analogen Umwandlungen wie die vorhergehenden Säuren (78).

ν-Phenyl-α-Indolcarbonsäure, $C_8H_5N(C_6H_5)COOH$, wird erhalten, wenn Diphenylhydrazinbrenztraubensäure $(C_6H_5)_2NN:C(CH_3)COOH$, in Eisessig gelöst und, mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, ist in Wasser sehr schwer, in Aether und absolutem Alkohol leicht löslich. Sie erweicht bei 173° und schmilzt bei 176°; bei 200—210° geht sie unter Kohlensäureverlust in Phenylindol über (57).

ν-Benzyl-α-Indolcarbonsäure, $C_8H_5N(C_7H_7)COOH$, bildet sich, wenn Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure, $\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5\end{matrix}>NN:C(CH_3)COOH$, mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Krystallisirt aus Eisessig in derben, fast farblosen Nadeln, welche bei 195° unter Gasentwicklung schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer, in Aether und heissem Alko-

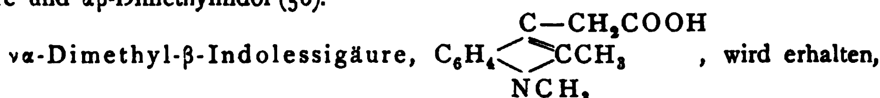
hol und Eisessig leicht löslich. Sie liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure und Benzylindol (82).



α-Methyl-β-Indolessigsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C-CH_2COOH}{NH}>CCH_3$, wird aus Phenylhydrazinlävulinsäure, $C_6H_5NHN:C(CH_3)CH_2CH_2COOH$, durch Erhitzen mit Chlorzink oder besser aus dem Ester der genannten Säure durch einstündiges Erhitzen mit der 5fachen Menge Chlorzink auf 140° dargestellt.

Man behandelt mit salzsäurehaltigem Wasser, schüttelt mit Aether aus und verseift den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Ester durch 20 Minuten langes Kochen mit 10proc. alkoholischer Kalilauge.

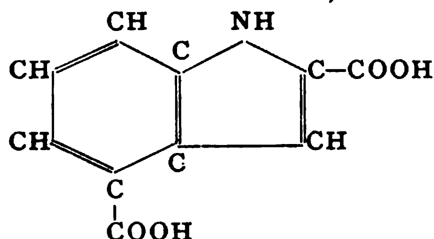
Krystallisirt gut aus Eisessig und namentlich aus Aceton in flächenreichen Krystallen. In heissem Wasser und Chloroform ist sie schwer, in Aether etwas leichter, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Rasch erhitzt, schmilzt die Säure bei 195—200° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, mit Kupfervitriol einen schmutzig gefärbten Niederschlag. Die Alkalisalze werden aus ihrer Lösung durch sehr concentrirtes Alkali ölig gefällt. Zeigt die Fichtenspanreaction nicht; liefert ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat und ein gelbes, krystallinisches Nitrosoderivat. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt liefert sie Kohlensäure und αβ-Dimethylindol (56).



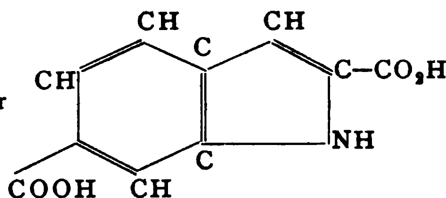
να-Dimethyl-β-Indolessigäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C-CH_2COOH}{NCH_3}>CCH_3$, wird erhalten, wenn ein inniges Gemenge von Methylphenylhydrazinlävulinsäureester, $C_6H_5N(CH_3)N:C(CH_3)CH_2CH_2COOC_2H_5$, und 5 Thle. Chlorzink 5 Minuten auf 150° erhitzt und der entstehende Ester verseift wird.

Blättchen. Schmilzt gegen 188° und zerfällt über 200° in Kohlensäure und ναβ-Trimethylindol. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, mit Kupfersulfat einen grünlichen, krystallinischen Niederschlag. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in concentrirten Alkalilösungen schwer löslich. Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in rothen, federfahnenähnlichen Aggregaten. Die Fichtenspanreaction zeigt sie nicht (77).

Indoldicarbonsäure,



oder



Wird der Diäthylester der Metahydrazinbenzoebrenztraubensäure, $C_6H_4(COOH)NN:C(CH_3)COOH$, mit der gleichen Menge Chlorzink auf 215—220° erhitzt, so bildet sich hauptsächlich in Folge der verseifenden Wirkung des Chlorzinks der

Indoldicarbonsäure-Monäthylester, $C_{12}H_{11}NO_4$. Derselbe krystallisirt aus Aether und aus Eisessig in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche über 250° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung wird von verdünnten Alka-

lien leicht aufgenommen; concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz in feinen Nadeln. Durch Verseifen mit 25proc. Kalilauge erhält man die

Indoldicarbonsäure, $C_8H_5N(COOH)_2$. Dieselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist in heissem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Aether und Wasser schwer löslich. In ihren Lösungen in Ammoniak erzeugt salpetersaures Silber einen farblosen Niederschlag. Die Fichtenholzreaction zeigt sie nicht. Beim Erhitzen über 250° schmilzt sie unter Gasentwicklung und Verkohlung und liefert ein Destillat, das, nach der Fichtenspanreaction zu schliessen, Indol enthält (84).

Naphtindole (s. d. Art. Naphtalin).

Indolin (Diindol), $C_{16}H_{14}N_2$, wurde von SCHÜTZENBERGER (85) erhalten durch 48stündiges Erwärmen von Indigweiss mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 1·5 Thl. Zinkstaub auf 180°, Ausziehen der ungelöst gebliebenen Masse mit Alkohol und Erhitzen des nach dem Abdunsten des Alkohols bleibenden Rückstandes mit Zinkstaub. Es bildet sich auch aus Flavidin beim Sublimiren desselben mit Zinkstaub oder leichter durch Reduction in sehr verdünnter Natronhydratlösung mit 3proc. Natriumamalgam (86). — Sublimirt z. Th. unzersetzt in bald anthracen-, bald anthrachinonähnlichen, blassgelben Nadeln. Schmp. 245°. Unlöslich in Wasser, mit blauer Fluorescenz in Aether und Alkohol löslich. Löslich in heisser Salzsäure.

Pikrinsaures Indolin, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$. In Alkohol schwer löslich.

Platinsalz. Brauner, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Schwefelsaures Indolin setzt sich in braunen Krystallen beim Stehen der blau fluorescirenden Lösung des Indolins in conc. Schwefelsäure an der Luft ab (85).

Behandelt man Indolin mit Chlor in Chloroformlösung, so bildet sich

Dichlorindolin, $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$. Lässt man warme Salpetersäure auf dasselbe einwirken, so erhält man

Dinitroindolin, $C_{16}H_{12}N_2(NO_2)_2$ (orangegelbe Krystalle); bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei 180°

Indolindisulfosäure, welche ein krystallisirbares Natriumsalz, $C_{16}H_{12}N_2(SO_3Na)_2$, bildet (86).

Neben Indolin findet sich in der Barytlösung bei der Darstellung desselben mit Hilfe von Zinkstaub und Baryt, falls das Erhitzen zeitig unterbrochen wird, ein basischer, sich unter dem Einfluss der Luft in rothen Flocken abscheidender Körper, $C_{16}H_{12}N_2O$, welcher aus Alkohol in rothen Krystallkörnern krystallisirt (85).

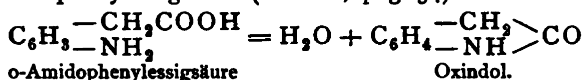
Flavidin, $C_{32}H_{24}N_4O_5$. Wird Indigo mit einer concentrirten alkalischen Lösung von hydroschwefligsaurem Natron 48 Stunden auf 175—180° erhitzt, so erhält man einen Körper von der Formel $C_{32}H_{22}N_4O_4$. Er scheidet sich aus der braunen Lösung an der Luft unter Grünwerden derselben neben Indigblau als rother Niederschlag ab, der mit Hilfe von Alkohol getrennt werden kann. Er hinterbleibt aus der alkoholischen Lösung als ein dunkelrother, fast schwarzer Körper und löst sich in kaustischen Alkalien beim Kochen mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällen Säuren das Flavindin,*) $C_{32}H_{24}N_4O_5$, welches

*) Einen gleichfalls Flavindin genannten Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{15}N_3O_3$ (?) erhielt LAURENT (139) beim Erwärmen von weingeistigem Kali mit Indin oder Disulfisatyd neben Hydrindin (s. unten). Er krystallisirt in blassgelben, mikroskopischen Nadeln und liefert beim Lösen in Ammoniak und Versetzen mit salpetersaurem Silber flavidinsaures Silber, $C_{24}H_{18}Ag_2N_3O_6$ (?)

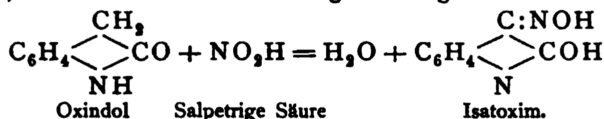
auch in der oben erwähnten braunen Lösung enthalten ist. Das Flavidin liefert ein Natriumsalz, $C_{32}H_{22}Na_2N_4O_5$, und kann durch Reduction in Indolin (s. d.) übergeführt werden (86).

Oxindol und Indoxyl.

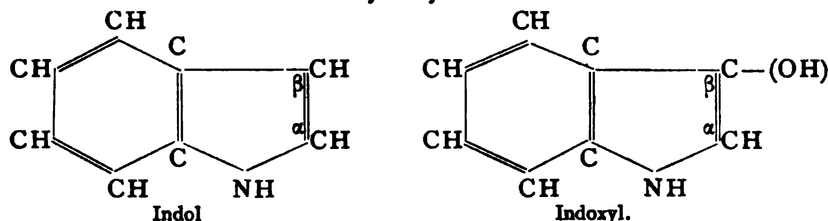
Von Körpern der Indigogruppe, welche sich vom Indol, C_8H_7N, durch einen Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom im Molekül unterscheiden, sind zwei bekannt, das Oxindol und das Indoxyl. Das Oxindol ist als das lactamartige Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure (s. Bd. I, pag. 54) zu betrachten:



Bei der Einwirkung von Agentien auf Oxindol bleibt nicht immer die lactamartige Bindung bestehen; so liefert es z. B. beim Behandeln mit salpetriger Säure Isatoxim, in welchem eine lactimartige Bildung anzunehmen ist:

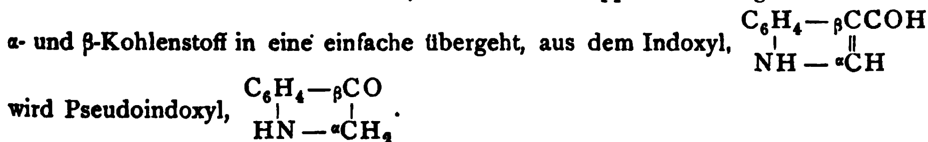


Indoxyl ist als Indol aufzufassen, in welchem das an das β-Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist.



Im Sinne dieser Formel würde das Indoxyl bis zu einem gewissen Grade einen phenolartigen Charakter besitzen müssen; in der That stellt es sich in seinem Verhalten in mancher Hinsicht den Phenolen an die Seite.

Bei der Einwirkung von Agentien auf das Indoxyl wird vielfach die Hydroxylgruppe desselben in der Art influirt, dass das Sauerstoffatom dieser Gruppe mit seinen beiden Valenzen an das β-Kohlenstoffatom gebunden wird und das Wasserstoffatom an den α-Kohlenstoff tritt, während die doppelte Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoff in eine einfache übergeht, aus dem Indoxyl, $\begin{matrix} C_6H_4 - {}_\beta CCOH \\ | \quad\quad \| \\ NH - {}^\alpha CH \end{matrix}$



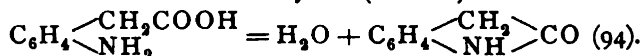
wird Pseudoindoxyl, $\begin{matrix} C_6H_4 - {}_\beta CO \\ | \quad\quad | \\ HN - {}^\alpha CH_2 \end{matrix}$.

Diese molekulare Umlagerung geht mit der Bildung von Verbindungen Hand in Hand, in welchen die beiden an das α-Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome des Pseudoindoxyls durch Radikale ersetzt erscheinen. Die so entstehenden Abkömmlinge des Pseudoindoxyls können auch als Pseudoisatin, $\begin{matrix} C_6H_4 - {}_\beta CO \\ | \quad\quad | \\ NH - {}^\alpha CO \end{matrix}$, betrachtet werden, in welchem das mit dem α-Kohlenstoff verbundene Sauerstoffatom durch dieselben Radicale ersetzt ist (BAEYER).

Oxindol und nahestehende Körper.

Oxindol, $C_6H_4\left<{CH_2 \atop NH}\right>CO$, wurde von BAEYER und KNOP (87) durch Re-

duction von Dioxindol (s. unten) mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure erhalten und von BAEYER (88) synthetisch gewonnen durch Reduction der o-Nitrophenylessigsäure, $C_6H_4(NO_2)CH_2COOH$ (s. Bd. 1, pag. 53 und 54). Diese Säure liefert dabei zunächst Amidophenylessigsäure, welche, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in Wasser und ihr Anhydrid (Oxindol) zerfällt:



$$C_6H_4\langle{}^{CH_2COOH}_{NH_2} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO \quad (94).$$

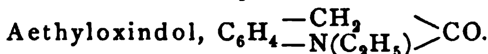
Oxindol bildet sich auch bei der Reduction der Acetylhydrindinsäure (s. u.) mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam (93).

Zur Darstellung aus Dioxindol wird Isatin durch Natriumamalgam reducirt, die Lösung so weit verdünnt, dass 1 Thl. Isatin auf 100 Thle. Wasser kommen. Sodann säuert man mit Schwefelsäure oder Salzsäure an und behandelt die sauer gehaltene Lösung mit Natriumamalgam unter Erwärmen, bis ihre Farbe auch nach dem Alkalischwerden hellgelb bleibt. Hierauf wird mit Soda neutralisirt und eingedampft, bis sich an der Oberfläche Oeltropfen zeigen. Das Oxindol krystallisirt bei längerem Stehen in hellgelben Nadeln aus (87).

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das Oxindol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 120°. Unter Wasser schmilzt es schon unter 100°. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether. Oxydirt sich in Gegenwart von Wasser an der Luft zu Dioxindol und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Es löst sich in Alkalien leichter als in Wasser, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Aether extrahirt. Durch Kochen mit Barytwasser wird es nicht verändert; erhitzt man jedoch mit Barytwasser im Ueberschuss auf 150°, so nimmt das Oxindol Wasser auf und man erhält o-amidophenylessigsaures Baryum. Säuert man die Baryumsalzlösung an und erwärmt, so wird Oxindol regenerirt (89). Oxindol bildet Salze mit Säuren und Basen.

Salzsaures Oxindol, $C_8H_7NO\cdot HCl$. Leicht in Wasser lösliche Nadeln.

Oxindolsilber, C_8H_6NOAg, fällt als weisser Niederschlag beim Versetzen eines Gemisches von Oxindol und salpetersaurem Silber mit Ammoniak.



Aethyloxindol, $C_6H_4{}^{-CH_2}_{-N(C_2H_5)}\rangle CO$.

Eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Oxindol wird mit 1 At. in Alkohol gelösten Natriums und der nöthigen Menge Jodäthyl zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man destillirt den Alkohol ab und treibt das Aethyloxindol mit Wasserdampf über.

Farbloses Oel von schwachem Geruch und geringer Löslichkeit in Wasser, welches bei längerem Stehen unter Rothfärbung in eine schmierige Masse verwandelt wird und bei starkem Abkühlen Anfänge von Krystallisation zeigt. Barytwasser zersetzt den Aether selbst bei 200° nur in sehr geringer Menge unter Bildung von Oxindol; auch concentrirte Salzsäure lässt ihn bei 150° zum grossen Theil unzersetzt, Oxindol entsteht dabei nicht. Dies spricht dafür, dass das Aethyl an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden und dass das Oxindol als lactam- und nicht als lactimartiges Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure aufzufassen ist (89).

Acetyloxindol, $C_8H_6ON(C_2H_3O)$, bildet sich bei 5—6stündigem Kochen von Oxindol mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. — Krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 116° zusammensintern und bei 126° schmelzen. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure liefert es unter Abspaltung des Acetyls Oxindol (90). Löst man jedoch in kalter, verdünnter Natronlauge und säuert sofort mit Schwefelsäure an, so entsteht bei genügender Concentration ein grauweisser flockiger Niederschlag von o-Acetamidophenylessigsäure, $C_6H_4(NHC_2H_3O)CH_2COOH$, welche nach genügen-

der Reinigung (vollständig rein wurde sie nicht erhalten) bei 142° unter Braunfärbung schmilzt und durch Erhitzen mit kohlensaurem Baryum, Natronlauge oder Salzsäure beinahe quantitativ Oxindol liefert (90).

Bromoxindol, C_8H_6BrNO. Farblose, federförmige Krystalle. Schmelzpunkt 176° (87).

Tribromoxindol, $C_8H_4Br_3NO$. Schmutzig blassviolette, federförmige Krystalle. Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen (87).

Nitrooxindol, $C_8H_6(NO_2)NO$. 1 Thl. Oxindol wird in 10 Thln. conc. Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge fein zerriebener Salpeter in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit hinzugefügt. Sodann giesst man auf Eis und krystallisirt den gelben Niederschlag aus Wasser um.

Gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln oder körnige Krystalle. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Zersetzt sich bei 175° unter Bildung eines farblosen Sublimats (53).

p-Amidooxindol, $C_6H_3(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}\!\!>\!CO$, op-Dinitrophenylessigsäure, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2COOH$ (s. Bd. 1, pag. 54), wird mit Zinn und Salzsäure reducirt:

$$C_6H_3(NO_2)_2CH_2COOH + 12H = C_6H_3(NH_2)_2CH_2COOH + 4H_2O = C_6H_3(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}\!\!>\!CO + 5H_2O.$$

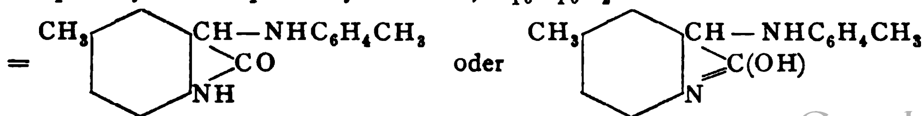
Das p-Amidooxindol krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden, langen Spiessen. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Es schmilzt bei etwa 200°. Beim Erhitzen färbt es sich weit unterhalb des Schmelzpunktes bereits dunkel. Es ist eine ausgesprochene Basis, welche mit Säuren krystallisirende Salze bildet. Behandelt man das salzsaure Salz mit Amylnitrit, so bildet sich das Chlorid des p-Diazoisatoxims, welches bei der Einwirkung von Alkohol Isatoxim (s. dieses) liefert (91 92).

Azoxindol, $(C_8H_6N_2O)_2 + H_2O$, bildet sich beim Behandeln von Azodioxindol oder Nitrosodioxindol (s. unten) mit Natriumamalgam und wenig Wasser. Dabei scheidet sich Azoxindolnatrium als weisses, amorphes Pulver ab, welches, mit Salzsäure zersetzt, Azoxindol liefert. — In Wasser schwer löslich. Krystallisirt aus Alkohol in Würfeln, welche bei 220° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen.

Azoxindolbaryum, $C_{16}H_{10}\cdot BaN_4O_2$. Weisser, voluminöser Niederschlag (137).

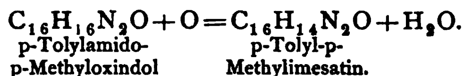
Amidooxindol, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CHNH_2}{N}\!\!>\!COH$ oder $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CHNH_2}{NH}\!\!>\!CO$. Isatoxim, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{C:NOH}{N}\!\!>\!COH$ (s. unten), wird mit Zinn und Salzsäure reducirt. — Das salzsaure Salz, $C_8H_6(NH_2)NO\cdot HCl$, bildet farblose Krystallwarzen, welche durch Wasser unter Abscheidung einer rothen, harzigen Substanz zersetzt werden; es verliert bei 80° Salzsäure und zersetzt sich bei 170° vollständig (137). Beim Behandeln mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure liefert das Amidooxindol Isatin (98).

p-Tolylamido-p-methyloxindol, $C_{16}H_{16}N_2O$



Darstellung s. unter p-Methylisatin. —

Farblose Nädelchen, in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser schwer oder nicht löslich. Schmilzt bei 166—167° zu einer schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit, die glasig erstarrt. Die alkoholische farblose Lösung färbt sich unter der Einwirkung der Luft oder derjenigen von Oxydationsmitteln tief roth, indem sich durch Oxydation p-Tolyl-p-Methylimesatin bildet:



$$C_{16}H_{16}N_2O + O = C_{16}H_{14}N_2O + H_2O.$$

p-Tolylamido-p-Methyloxindol — p-Tolyl-p-Methylimesatin.

Dieser Uebergang findet bei der Einwirkung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung unter Spiegelbildung statt. Das-p-Tolylamido-p-Methyloxindol ist in Alkalien unlöslich, dagegen löst es sich in alkoholischer Kalilauge mit tiefblutrother Farbe. Mit Säuren bildet es Salze (147).

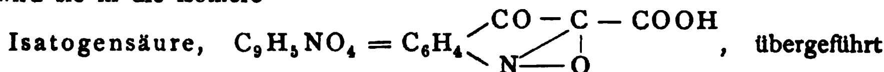
Salzsaures p-Tolylamido-p-Methyloxindol, $C_{16}H_{16}N_2O\cdot HCl$, erhält man durch Kochen der Base mit concentrirter Salzsäure. Krystallinisches, sandiges Pulver. Verliert leicht Salzsäure (147).

Diacetyl-p-Tolylamido-p-Methyloxindol, $C_{16}H_{14}N_2O(C_2H_3O)_2$. p-Tolylamido-p-methyloxindol wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. In Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol und Aether schwerer lösliche, seideglänzende Nadeln. Schmp. 147°. Unlöslich in Alkalien. Sauerstoff ist ohne Einwirkung auf den Körper (147).

Nitroso-p-Tolylamido-p-Methyloxindol, $C_{16}H_{15}N_2O\cdot(NO)$. Die alkoholische Lösung von Tolylamido-p-Methyloxindol wird mit Salzsäure und 1 Mol. salpetrigsaurem Kalium versetzt. — Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nädelchen, welche oberhalb 220° unter Zersetzung schmelzen. Zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction (147).

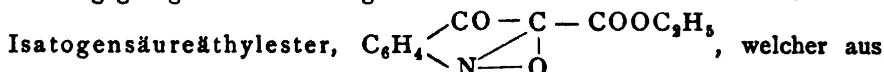
Indoxyl und nahestehende Körper.

Die Muttersubstanz für die Darstellung des Indoxyls und seiner Abkömmlinge ist die o-Nitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2)C \equiv CCOOH$ (s. den Art. Zimmtsäure). Unterwirft man dieselbe der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, so wird sie in die isomere



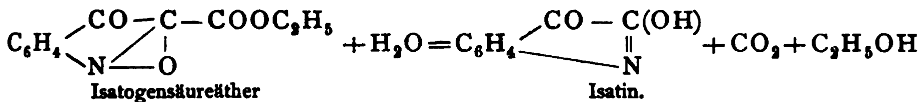
Isatogensäure, $C_9H_5NO_4 = C_6H_4\langle$ CO — C — COOH / N — O $\rangle$, übergeführt

(BAEYER). Die Isatogensäure lässt sich jedoch aus dieser Lösung in conc. Schwefelsäure nicht isoliren. Beim Eingiessen in Wasser erhält man Isatin (14, 16). Ebensowenig gelingt die Darstellung der freien Säure durch Verseifen von

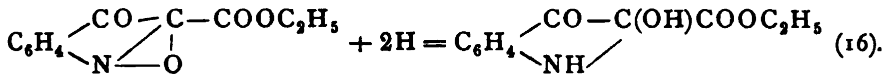


Isatogensäureäthylester, $C_6H_4\langle$ CO — C — COOC₂H₅ / N — O $\rangle$, welcher aus

dem isomeren o-Nitrophenylpropiolsäureester leicht durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure entsteht. Der Ester bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 115° (14, 16). Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol verwandeln ihn in Indoïn (s. unten). Die Lösung desselben in Barytwasser lässt nach wenigen Augenblicken kohlensauren Baryt fallen; aus der mit Säure versetzten Lösung extrahirt Aether eine ölige Säure, welche wahrscheinlich ein Abkömmling der Phenylglyoxylsäure ist. Bleibt die Lösung in Baryt längere Zeit stehen, so fällen Säuren o-Azobenzoesäure. Bei der Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf den Ester entsteht neben dieser Säure Isatin:



Kocht man den Ester mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium oder Ammonium, so löst er sich mit gelber Farbe unter Bildung einer Sulfitverbindung, welche durch Reductionsmittel in Indoxylsäureester übergeht (15). Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Isatogensäureesters mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol erhält man Indoxanthinsäureester:



Isatogenschwefligesäure. Das Ammonsalz dieser Säure bildet sich beim Kochen von o-Nitrophenylacetylen oder von o-Nitrophenylpropiolsäure mit saurem schwefligsaurem Ammonium. Die Säure bildet einen gelben Syrup, der beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in Indoïn, mit Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeht (15).

Indoxylsäure, $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)=CCOOH}_{NH}\rangle$ und Indoxylsäureäthylester, $C_9H_6NO_3 \cdot C_2H_5$.

Indoxylsäureester bildet sich nach Baeyer (14) bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf den oben beschriebenen Isatogensäureester, sowie beim Behandeln von o-Nitrophenylpropiolsäureester mit Schwefelammonium. — Prismen vom Schmp. 120—121°. Er besitzt phenolartige Eigenschaften, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Die Alkalisalze liefern beim Behandeln mit Jodäthyl einen Aethyläther, $C_{11}H_{10}NO_3(C_2H_5)$; Essigsäureanhydrid wirkt auf den Indoxylsäureester unter Bildung einer bei 138° schmelzenden Acetylverbindung ein. Diese Reactionen zeigen, dass der Ester eine phenolartige Hydroxylgruppe besitzt (vergl. die gegebene Constitutionsformel). Ausserdem steht er zum Indigblau in naher Beziehung. Kleine Mengen des Farbstoffes entstehen schon beim Erhitzen; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert er quantitativ Indigosulfonsäure (14).

Wirkt man mit sauren Oxydationsmitteln auf den Ester ein, so erhält man der Reihe nach folgende Oxydationsprodukte: Indoxanthydsäureester, $C_{22}H_{20}N_2O_6$, Indoxanthinsäureester, $C_{11}H_{11}NO_4$, Aethyloxalylanthranilsäure, $C_{11}H_{11}NO_5$ (16). Einwirkung von salpetriger Säure (16).

Indoxylsäure erhält man aus dem Ester durch Verseifen desselben mit Natronhydrat.

Indoxylsäureester wird langsam in die vierfache Menge Natronhydrat, welches man mit wenig Wasser versetzt und auf 175—180° erwärmt hat, eingetragen. Während des Abkühlens wird die Schmelze mit Wasser bis zur Consistenz eines dünnen Breis versetzt, welchen man nach und nach in stark abgekühlte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure einfliessen lässt. Die Indoxylsäure scheidet sich als weisses Pulver ab, welches colirt und mit viel kaltem Wasser gewaschen wird (34).

Die Indoxylsäure schmilzt bei 122—123° unter Zersetzung. In verdünnter alkalischer Lösung unter dem Einfluss der Luft, sowie bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt Indigblau. Auch im trocknen Zustande färbt sie sich allmählich blau (14). Beim Erhitzen für sich, sowie beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure unter Bildung von Kohlensäure und Indoxyl (s. unten).

Wie bereits oben erwähnt, liefert der Indoxylsäureester bei der Oxydation

Indoxanthinsäureäthylester,

$C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH)COOC_2H_5$. Dieser bildet sich auch beim Behandeln von Isatogensäureester mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol.

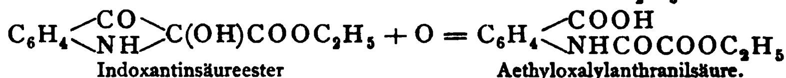
Zu seiner Darstellung wird 1 Thl. Indoxylsäureester in 4 Thln. Aceton unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat (aus 2 Thln. käufl. krystall. Eisenchlorid) aufgelöst und das auf 60° erwärmte Gemisch mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Thln. Eisenchlorid in 4 Thln. Aceton auf einmal versetzt. Die Lösung, welche sich dunkelgrün gefärbt hat, wird sodann mit viel Wasser von 60° Temperatur verdünnt und filtrirt. Der ätherische Auszug des Filtrates hinterlässt eine schmierige Masse, welche durch Uebergiessen mit Aether krystallinisch wird. Man wäscht mit Aether ab und krystallisirt aus solchem um.

Strohgelbe Nadeln oder monokline Prismen, im durchfallenden Licht schwefelgelb, im auffallenden grüngelb. Sintert bei 102° zusammen und schmilzt bei 107°. Die gelbe, wässrige Lösung wird durch Alkalien entfärbt unter Bildung von Anthranilsäure. Conc. Salzsäure erzeugt einen gelben, amorphen Niederschlag ($C_{22}H_{20}N_2O_7$(?)), der sich in Alkalien mit schmutzig grüner, rasch hellgelb werdender Farbe löst. Säuren fällen aus dieser Lösung indigblaue Flocken, die sich in Alkalien wieder mit gelblicher Farbe lösen. Zinkstaub und Essigsäure oder Jodwasserstoff regeneriren aus dem Indoxanthinsäureester wieder Indoxylsäureester (16). Salpetrige Säure führt den Indoxanthinsäureester über in

Nitrosoindoxanthinsäureäthylester, $C_{11}H_{10}(NO)NO_4$. Schwach gelbliche Nadeln oder tafelförmige Krystalle, welche bei 113° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaction und wird durch Reductionsmittel wieder in Indoxanthinsäureester übergeführt (16).

Behandelt man Indoxanthinsäure oder auch Indoxylsäureester mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so entsteht

Aethyloxalylanthranilsäure, $C_6H_4\langle{}^{COOH}_{NHCOCOOC_2H_5}$:

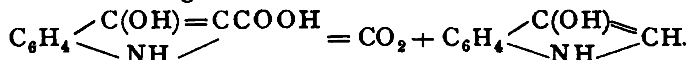


$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH)COOC_2H_5 + O = C_6H_4\langle{}^{COOH}_{NHCOCOOC_2H_5}$$

Indoxantinsäureester — Aethyloxalylanthranilsäure.

Die Aethyloxalylanthranilsäure krystallisirt aus Alkohol in Form verfilzter Nadeln vom Schmp. 180—181°. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Alkohol, Oxalsäure und Anthranilsäure (s. Bd. II, pag. 178).

Indoxyl, $C_8H_7NO = C_9H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$. Die Entstehung dieses Körpers wurde zuerst von Baumann und Tiemann (12) beim Behandeln von sogen. Harnindican (indoxylschwefelsaurem Kalium) mit Salzsäure bemerkt. Es bildet sich auch bei der Reduction von Isatogenschwefligesäure (s. oben) mit Ammoniak und Zinkstaub (15), bei der Einwirkung von Wasser auf o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, $C_6H_4(NO_2)CHBrCH_2COOH$, sowie auf o-Nitrophenyl-β-Milchsäurelacton (22). Am praktischsten stellt man ihn nach Baeyer's Vorgang (14) aus Indoxylsäure her. Aus dieser Säure erhält man Indoxyl beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt oder noch glatter beim Kochen mit Wasser.



$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)=CCOOH}_{NH} = CO_2 + C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH.$$

Dabei entsteht ein braunes, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel, welches in heissem Wasser mit gelblich grüner Fluorescenz löslich ist. Es ist leicht zersetzlich und zeigt sowohl schwach saure wie schwach basische Eigen-

schaften. In alkalischen Lösungen bildet sich an der Luft schnell und reichlich Indigblau (14). Dasselbe findet bei Gegenwart von Eisenchlorid in saurer Lösung statt (12). In Gegenwart verdünnter Säuren erleidet ein Theil bei Luftzutritt dieselbe Umwandlung, ein anderer Theil geht jedoch unter Entwicklung eines unangenehmen, fäcalartigen Geruches in ein amorphes, rothes Condensationsprodukt über, welches in Alkohol, Aether oder Chloroform mit rother Farbe löslich ist und bei der Oxydation keinen Indigo mehr liefert (12), (14). Dagegen ist Indoxyl gegen conc. Schwefelsäure und conc. Salzsäure sehr beständig. Man erhält daher eine Lösung desselben beim kurzen Kochen von Indoxylsäure mit diesen Säuren. Die Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in conc. Schwefelsäure liefert mit o-Nitrophenylpropiolsäure in der Kälte schon Indoin. In Gegenwart von kohlensaurem Natrium erhält man aus denselben Körpern beim Erwärmen Indigblau. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Indoxyl und Isatin mit kohlensaurem Natrium, so wird Indirubin gebildet (14). Verhalten zu Aldehyden, Aldehydsäuren, Ketonsäuren (s. unter Indogenide).

Kleine Mengen von Indoxyl in wässriger Lösung können leicht daran erkannt werden, dass die Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit salzsaurem Diazobenzol sich gelbroth färbt (s. Phenylazoindoxyl) (20).

Indoxylschwefelsäure, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\cdot SO_3H \\ \rangle CH \\ NH\end{matrix}$. Findet sich als Kaliumsalz, $C_8H_6NSO_4K$, im Harn (s. Bd. IV, pag. 588). Von SCHUNCK (95) wurde im Harn zuweilen eine indigoliefernde Substanz beobachtet, die er für identisch mit Pflanzenindican (s. Bd. IV, pag. 477) hielt; BAUMANN zeigte, dass beide Körper von einander verschieden sind und BAUMANN und BRIEGER (11) konnten das sogen. Harnindican als Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure charakterisiren. Es tritt namentlich reichlich im Harn nach Indolfütterung auf. Darstellung aus Harn s. Bd. IV, pag. 588.

Künstlich erhält man das indoxylschwefelsaure Kalium durch Behandeln einer conc. alkalischen Lösung von Indoxyl mit pyroschwefelsaurem Kalium (14). Das indoxylschwefelsaure Kalium bildet leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche Tafeln oder Blättchen. In alkalischer Lösung wird es selbst beim Erhitzen auf 170° nicht zersetzt. Dagegen wird es von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen unter Bildung von Indoxyl (s. dieses) zerlegt. Ebenso wird es beim Erwärmen mit Wasser zersetzt: $C_8H_6NSO_4K + H_2O = C_8H_7NO + SO_4HK$. Beim Erhitzen für sich liefert es Indigo; denselben Körper erhält man bei der Einwirkung von Säuren in Gegenwart von Eisenchlorid (12) (s. auch Bd. IV, pag. 588).

Skatoxylschwefelsäure, s. Bd. IV, pag. 589.

Nitrosamin des Indoxyls, $C_6H_4\begin{matrix}-C(OH)\gg \\ -N(NO)\gt\end{matrix}CH$, scheidet sich in Form schwach gelblicher, feiner Nadeln ab, wenn man eine mit Natriumnitrit versetzte, wässrige Lösung von Indoxyl ansäuert. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure Indigblau (20).

Phenylazoindoxyl, $C_{14}H_{11}NO_3$; wahrscheinlich $\begin{matrix} & C_6H_4-C(OH) \\ & \mid \qquad \| \\ C_6H_5N_2-N & \text{———}CH\end{matrix}$.

Indoxyl wird mit salzsaurem Diazobenzol in verdünnter, wässriger Lösung zusammengebracht. Dabei scheidet sich der Körper in Form schwer löslicher,

rother Nadeln ab. Ist die Flüssigkeit sehr verdünnt, so färbt sie sich nur gelbroth. Es kann dies Verhalten des Indoxyls benutzt werden, um kleine Mengen desselben zu entdecken.

Das Phenylazoindoxyl ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in orangefarbenen, dicken Prismen, die einen schönen, gelbgrünen Metallglanz zeigen. Es schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Es löst sich in Natronlauge mit rothbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung entfärbt und scheidet dann an der Luft Indigo ab, wohl in Folge der Bildung von Indoxyl (20).

Aethylindoxylsäure, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle CCO_2H$, und Aethylindoxylsäureäthylester, $C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle CCOOC_2H_5$. Werden die Alkalilösungen des Indoxylsäureesters (s. oben) mit Jodäthyl behandelt, so erhält man den Aethyläther des Indoxylsäureesters, indem Aethyl den Wasserstoff der phenolartigen Hydroxylgruppe des Esters ersetzt. Der Aethylindoxylsäureester bildet grosse Krystalle vom Schmp. 98° (14). Verhalten des Esters zu salpetriger Säure (16).

Zur Darstellung der Aethylindoxylsäure wird deren Ester durch Kochen mit alkoholischem Barythydrat verseift. Die Aethylindoxylsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 160°. Sie oxydirt sich in alkalischer Lösung nicht zu Indigblau, dagegen leicht beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisenchlorid, indem dabei offenbar die Aethylgruppe zunächst abgespalten und Indoxylsäure gebildet wird (14). Beim Schmelzen zersetzt sich die Aethylindoxylsäure ebenso wie die Indoxylsäure, unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Aethylindoxyl, $C_8H_6(C_2H_5)NO = \begin{matrix} C_6H_4 - C(OC_2H_5) \\ | \qquad \| \\ NH - CH \end{matrix}$. Das Aethylindoxyl ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, indolartig riechendes, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth färbendes Oel, das unter denselben Umständen wie die Aethylindoxylsäure in Indigblau übergeführt wird (14).

Pikrinsaures Aethylindoxyl, $C_8H_6(C_2H_5)N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Braune Nadeln (14).

Nitrosamin des Aethylindoxyl, $C_6H_4\begin{matrix} -C(OC_2H_5) \\ -N(NO) \end{matrix}\rangle CH$.

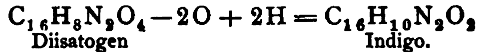
Aethylindoxyl wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Eisessig und salpetrigsaurem Natrium versetzt und sodann in Wasser ausgegossen. —

Das Nitrosoäthylindoxyl krystallisirt aus Aether in gelben Prismen vom Schmp. 84—85°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es liefert beim Behandeln mit Reductionsmitteln Aethylindoxyl, zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction und liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Indigo (14, 16).

Diisatogen, $C_{16}H_8N_2O_4 = C_6H_4 - CO = C - C - {}_CO - C_6H_4$, $\diagdown N \diagup - O \quad O - \diagdown N \diagup$. Wie o-Nitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2)C\equiv CCOOH$, unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Isatogensäure übergeht, so liefert o-Dinitrodiphenyldiacetylen, $(NO_2)C_6H_4C\equiv C-C\equiv C\cdot C_6H_4(NO_2)$, unter dem Einfluss desselben Mittels Diisatogen.

o-Dinitrodiphenyldiacetylen wird in fein vertheiltem Zustand mit concentrirter Schwefelsäure angerührt. Man lässt sodann unter Abkühlung rauchende Schwefelsäure tropfenweise zufliessen, bis alles gelöst ist, filtrirt durch Glaswolle und lässt die dunkel kirschrothe Flüssigkeit in kalt gehaltenen Alkohol fliessen, wobei sich das Diisatogen in rothen Nädelchen abscheidet.

Das Diisatogen ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform wenig löslich und krystallisirt aus heissem Nitrobenzol in rothen Nädelchen. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium geht es quantitativ in Indigo über. Ebenso wie Schwefelammonium wirken andere Schwefelalkalien, Zinkstaub in Gegenwart von Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, ferner Traubenzucker und Alkalien in der Wärme; ja schon beim Kochen mit Barytwasser bildet sich eine kleine Menge Indigo, indem ein Theil der Substanz auf Kosten der anderen reducirt wird.



$$\underset{\text{Diisatogen}}{C_{16}H_8N_2O_4} - 2O + 2H = \underset{\text{Indigo.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2}$$

Bei der Bildung des Indigblaus entsteht intermediär weder Indigweiss, noch Indoxyl.

Diisatogen löst sich im ersten Moment farblos in Barytwasser; nach kurzer Zeit scheidet sich eine kleine Menge Indigo ab, während die Flüssigkeit Azobenzoësäure enthält. In kohlensaurem Natrium löst sich das Diisatogen mit rother Farbe, ebenfalls unter Bildung von Azobenzoesäure. Diisatogen wird zwar aus Dinitrodiphenyldiacetylen unter der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Ammoniak nicht gebildet, verbindet sich jedoch mit dem sauren schwefligsauren Alkali. Wird es damit längere Zeit gekocht, so entsteht eine gelbe Lösung, welche sich nach Entfernung der schwefligen Säure durch Zusatz von essigsaurem Baryum wie eine Lösung der isatogenschwefligen Säure verhält, jedoch mit Ammoniak und Zinkstaub nicht Indoxyl, sondern direkt Indigo liefert (15).

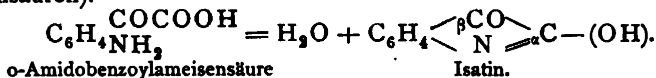
Das Diisatogen liefert bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol

Indoïn, $C_{32}H_{20}N_4O_5$. Unter denselben Umständen entsteht dieser Körper auch aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen. Er bildet sich ferner bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Isatogenschwefligesäure (15), von Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, auf o-Nitrophenylpropiolsäure (unter Kohlensäureentwicklung) (14), wenn eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammengebracht wird (14), und wahrscheinlich auch beim Behandeln von o-Nitrophenyl-β-Milchsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COOH$, mit concentrirter Schwefelsäure (21).

Indoïn ist ein dem Indigblau sehr ähnlicher Farbstoff. Es liefert mit alkalischen Reductionsmitteln eine Küpe, ist in Anilin und schwefliger Säure mit blauer Farbe löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bereits in der Kälte mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen damit nur schwierig eine Sulfosäure. Wird Indoïn für sich erhitzt, so entsteht in kleiner Menge gewöhnliches Indigblau (14).

Isatin.

Isatin ist das lactimartige Anhydrid der o-Amidobenzoylameisensäure (s. d. Art. Ketonsäuren).

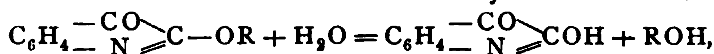


$$\underset{\text{o-Amidobenzoylameisensäure}}{C_6H_4{<}^{COCOOH}_{NH_2}} = H_2O + \underset{\text{Isatin.}}{C_6H_4{<}^{\beta CO}_{N}{>}_{\alpha}C-(OH)}.$$

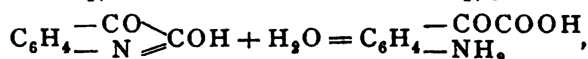
Das lactamartige Anhydrid derselben Säure, das Pseudoisatin, $C_6H_4{<}^{\beta CO}_{NH}{>}_{\alpha}CO$, ist zwar nicht in isolirtem Zustand bekannt; jedoch kennt man eine Anzahl von Derivaten desselben.

Bei der Einwirkung von Agentien auf Isatin und dessen Abkömmlinge treten zuweilen molekulare Umlagerungen der Art auf, dass man Körper erhält, die sich nicht vom Isatin, sondern vom Pseudoisatin ableiten. Umgekehrt erhält man bei manchen Processen aus Derivaten des Pseudoisatins solche des Isatins. Zur Entscheidung der Frage, ob in einem gegebenen Falle ein Derivat des Isatins oder des Pseudoisatins vorliegt, kann das charakteristische, verschiedene Verhalten dienen, welches Abkömmlinge der Form $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-N=}{>}C-OR$ und der Form $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-NR-}{>}CO$ zeigen, Abkömmlinge, welche durch Ersatz des beim Uebergang der einen Form in die andere wandernden Wasserstoffs durch ein Alkyl (R) entstehen. In welcher Weise die Einführung von Alkylen ausgeführt werden kann, wird unten ersichtlich werden.

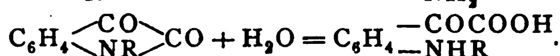
Die Verbindungen der Form $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-N=}{>}C-OR$ sind im Allgemeinen weniger beständig als diejenigen der Form $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-NR-}{>}CO$. Namentlich aber zeigen sie ein verschiedenes Verhalten bei der Einwirkung von Basen. Die Verbindungen $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-N=}{>}C-OR$ spalten dabei zunächst das Radical R in Form von Alkohol ab und liefern dann Salze der o-Amidobenzoylameisensäure, während die Verbindungen der Form $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-NR-}{>}CO$, Salze einer im Ammoniakrest durch das Radikal R substituirten Amidobenzoylameisensäure liefern:



$$C_6H_4{<}^{-CO-}_{-N=}{>}C-OR + H_2O = C_6H_4{<}^{-CO-}_{-N=}{>}COH + ROH,$$

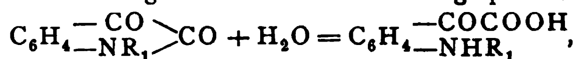


$$C_6H_4{<}^{-CO-}_{-N=}{>}COH + H_2O = C_6H_4{<}^{-COCOOH}_{-NH_2},$$

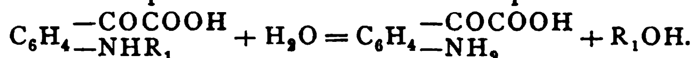


$$C_6H_4{<}^{CO}_{NR}{>}CO + H_2O = C_6H_4{<}^{-COCOOH}_{-NHR}.$$

Auch die Verbindungen der Form $C_6H_4{<}^{-CO-}_{-NR_1-}{>}CO$, in welchen R_1 ein Säureradical vorstellt, liefern bei der Einwirkung von Alkalien zunächst Salze einer im Ammoniakrest durch das Säureradical R_1 substituirten Amidobenzoylameisensäure; bei weiterer Einwirkung wird das Säureradical abgespalten:



$$C_6H_4{<}^{-CO-}_{-NR_1-}{>}CO + H_2O = C_6H_4{<}^{-COCOOH}_{-NHR_1},$$



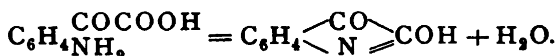
$$C_6H_4{<}^{-COCOOH}_{-NHR_1} + H_2O = C_6H_4{<}^{-COCOOH}_{-NH_2} + R_1OH.$$

Die Entscheidung darüber, ob ein Körper vom Isatin oder Pseudoisatin derivirt, kann indessen nicht durch Einführung von Säureradicalen herbeigeführt werden, da hierbei regelmässig ein Uebergang der Form des Isatins in diejenige des Pseudoisatins stattfindet. Eine solche Umlagerung ist bei der Einführung von Alkoholradicalen nur ausnahmsweise beobachtet.

Abkömmlinge des Pseudoisatins, $C_6H_4{<}^{\beta CO}_{NH}{>}_{\alpha}CO$, in welchen der an das α-Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff ersetzt erscheint, können offenbar auch als Pseudoindoxyl, $C_6H_4{<}^{\beta CO}_{NH}{>}_{\alpha}CH_2$, betrachtet werden, in welchem die an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen beiden Wasserstoffatome substituirt sind, und solche Derivate des Pseudoisatins, in welchen der an das β-Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff durch Radikale ersetzt erscheint, als vom Oxindol, $C_6H_4{<}^{C_\beta H_2}_{NH}{>}_{\alpha}CO$, in analoger Weise derivirend (BAEYER).

Isatin, $C_6H_4\begin{matrix}-CO\\-N\end{matrix}\!\!>C(OH)$, wurde gleichzeitig von LAURENT (96) und ERDMANN (97) entdeckt und zwar als Produkt der Oxydation von Indigo mit Salpetersäure oder Chromsäure. Es gelang BAEYER (98), seine Synthese aus Oxindol zu bewirken. Dasselbe geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Isatoxim (s. unten) über, das bei der Reduction Amidooxindol liefert, einen Körper, aus welchem man bei der Einwirkung von salpetriger Säure, Kupferchlorid oder Eisenchlorid Isatin erhält.

Von der o-Nitrobenzoesäure, $C_6H_4(NO_2)COOH$, ausgehend, haben später CLAISEN und SHADWELL (99) das Isatin synthetisch erhalten und zwar durch Ueberführung dieser Säure in o-Nitrobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NO_2)COCOOH$, und weiter in o-Amidobenzoylameisensäure (Isatinsäure), $C_6H_4(NH_2)COCOOH$ (s. d. Art. Ketonsäuren). Die o-Amidobenzoylameisensäure geht aber mit grosser Leichtigkeit, bereits beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, in ihr lactimartiges Anhydrid, d. i. Isatin über.



$$C_6H_4\begin{matrix}COCOOH\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}<CO>\\<N\ \geqslant\end{matrix}COH + H_2O.$$

Isatin bildet sich bei der Einwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden auf o-Nitrophenylpropiolsäure $[C_6H_4(NO_2)C{\equiv}CCOOH{=}C_8H_5NO_2+CO_2]$ (100), sowie wenn man die Lösung dieser Säure in concentrirter Schwefelsäure, wodurch sie in Isatogensäure (s. oben) übergeführt wird, in Wasser giesst (14). Isatin bildet sich ferner bei der Oxydation von Carbostyril mit übermangansaurem Kalium (101), bei der Reduction der Anthroxansäure (s. den Art. Zimmtsäure) mit Ammoniak und Eisenvitriol (102) und bei der Oxydation von Indirubin (103).

Darstellung. Je 100 Grm. fein zerriebener, käuflicher Indigo werden in 300 Grm. kochenden Wassers gut vertheilt und dann auf einmal mit 70 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·35 versetzt. Man lässt 2 Minuten kochen, giesst 2 Liter kochendes Wasser hinzu und erhält die Flüssigkeit 5 Minuten im Sieden. Man kocht den nach dem Abfiltriren bleibenden Rückstand noch mehrmals aus und löst das nach dem Eindampfen der vereinigten Laugen auskrystallisirende Isatin in Kalilauge, versetzt mit Salzsäure, solange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, filtrirt, und fällt unter Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure alles Isatin aus. Ausbeute bis zu 25 § (103, 104).

Das Isatin bildet gelbrothe, monokline, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in kochendem Alkohol, wenig in Aether lösliche Prismen vom Schmp. 200—201° (19). Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure, schwächere Säure, sowie salpetrige Säure in Gegenwart von Wasser führen es in Nitrosalicylsäure über (104, 105). In Gegenwart von Alkohol wird es von salpetriger Säure in Benzoesäure verwandelt (106); Chromsäure in Eisessig- oder Essigsäureanhydridlösung führt es in Isatosäure (s. unten) über (107). Beim Schmelzen mit Kali liefert es Anilin (105). Die gelbrothe Lösung von Isatin in Eisessig oder die mit Eisessig oder wenig Salzsäure versetzte Lösung in Alkohol wird schon in der Kälte durch Zinkstaub schnell entfärbt (Bildung von Hydroisatin); die ursprüngliche Farbe tritt aber beim Stehen der filtrirten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen wieder ein. Wird eine mit wenig Salzsäure versetzte wässrige Lösung mit Zinkstaub gekocht, so tritt nach einiger Zeit dauernde Entfärbung ein unter Bildung von Dioxindol. Ist dabei nicht alles Isatin gelöst gewesen, so bildet sich Isatyd. Dieses bildet sich auch beim Kochen von Isatin mit wenig Eisessig und Zinkstaub (108). Durch Zinn und Salzsäure wird das Isatin zu Oxindol reducirt (109), von Natriumamalgam zu

Dioxindol (106). Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es Verbindungen nach Art der Ketone (96, 110); von schwefligsaurem Ammoniak wird es zu Isatyd reducirt (97).

Eine empfindliche Reaction auf Isatin besteht in der Bildung von Indophenin (s. unten), wenn man dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit thiophenhaltigem Benzol schüttelt. Bereits $\frac{1}{20}$ Milligrm. Isatin, in der Kälte mit Schwefelsäure und Steinkohlentheerbenzol behandelt, giebt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit; beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von $\frac{1}{2000}$ Milligrm. eine deutlich grünblaue Färbung ein (108). Auch viele Derivate des Isatins geben eine analoge Reaction.

Isatin und Pyrrol wirken unter Bildung einer farblosen Substanz auf einander ein. In Gegenwart von Schwefelsäure oder heissem Eisessig bildet sich ein tiefblau gefärbter Körper (111).

Eine alkoholische Lösung von Isatin und Indoxyl liefert beim Versetzen mit kohlensaurem Natron Indirubin (14). Aehnlich wie die Aldehyde, liefert es mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen Condensationsprodukte (112).

Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Isatins lässt sich durch Metalle ersetzen; das Isatin wirkt wie eine schwache Säure. Es löst sich in Ammoniak zu einer carminrothen Flüssigkeit, in welcher salpetersaures Silber einen carminrothen Niederschlag erzeugt; concentrirte Kalilauge löst es mit dunkelviolettrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser und Kochen blassgelb wird unter Bildung von isatinsaurem Kalium. Zinnchlorür erzeugt in einer kochenden, mit etwas Ammoniak versetzten Isatinlösung einen weissen Niederschlag, der beim Kochen carminroth wird.

Isatinkupferammoniak, $C_8H_4NO_2 \cdot CuNH_2$. Hellbrauner Niederschlag, bei der Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Kupfer auf eine Isatinlösung entstehend.

Isatinsilber, $C_8H_4NO_2Ag$, entsteht bei Zusatz von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Lösung von Isatin und salpetersaurem Silber oder beim Eintragen von letzterem in eine weingeistige, schwach ammoniakalische Isatinlösung. — Weinrother Niederschlag.

Isatinsilberammoniak, $C_8H_4NO_2 \cdot Ag \cdot NH_3$, entsteht, wenn Isatin in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak von salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung gefällt wird (96).

Die Verbindungen des Isatins mit sauren schwefligsauren Alkalien bilden sich beim Kochen der wässrigen Lösung der letzteren mit Isatin, sowie beim Eindampfen der isatinsauren Alkalien mit überschüssiger schwefliger Säure. Sie zersetzen sich mit Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und Rückbildung von Isatin.

Isatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_5NO_2 \cdot SO_3HK + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blassgelbe, längliche, sehr glänzende Krystalle, in Wasser ziemlich leicht, ebenso in kochendem Weingeist mit gelber Farbe, in kaltem Weingeist sehr wenig löslich.

Isatinschwefligsaures Ammoniak, $C_8H_5NO_2 \cdot SO_3H \cdot NH_4$. Kleine, blassgelbe, rhombische Tafeln. In kaltem Wasser wenig, sehr leicht in kochendem löslich (96).

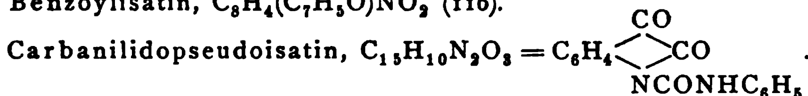
Mit den sauren schwefligsauren Salzen primärer Aminbasen bilden sich ähnliche Verbindungen. Säuren zersetzen dieselben; beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und es entstehen die Einwirkungsprodukte der Basen auf Isatin. — Isatinschwefligsaures Isoamylamin, $C_8H_5NO_2 \cdot SO_3H_2C_5H_{11}NH_2$. — Isatinschwefligsaures Anilin, $C_8H_5NO_2 \cdot SO_3H_2C_6H_5NH_2$. — Isatinschwefligsaures Glycocoll (113).

Isatin-Phenylmercaptan, $C_8H_5NO_2 \cdot C_6H_6S$, bildet sich aus Isatin und Phenylmercaptan in heisser, alkoholischer Lösung. — Geruchlose, seideglänzende Nadeln (114).

Acetylpseudoisatin, $C_6H_4 \langle {CO \atop NC_2H_3O} \rangle CO$, wird bei 3—4stündigem Kochen

von Isatin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid erhalten. — Es krystallisirt aus Benzol in gelben, prismatischen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 141° schmelzen. Bei der Bildung desselben ist die lactimartige Bindung des Isatins in eine lactamartige übergegangen, denn es liefert beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge acetylisatinsaures Natrium, $C_6H_4(NHC_2H_3O)COCOONa$, und wird bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht wie das Isatin in Isatosäure (s. unten), sondern in Acetyl-o-Amidobenzoesäure, $C_6H_4(NHC_2H_3O)COOH$, übergeführt (115). Durch Kochen mit Wasser, leichter noch durch Salzsäure, wird Acetylisatin in Isatin zurückverwandelt; heisse Natronlauge bildet isatinsaures Natrium (93). Acetylpseudoisatin liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin einen in blassgelben Nadeln krystallisirenden, bei 115° schmelzenden Körper (148).

Benzoylisatin, $C_8H_4(C_7H_5O)NO_2$ (116).


Carbanilidopseudoisatin, $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\langle^{CO}_{NCONHC_6H_5}\rangle CO$.

Beim Erhitzen vereinigen sich Isatin und isocyansaures Phenyl, C_6H_5NCO, zu gleichen Molekülen. Am besten wird 1 Mol. Isatin mit etwas mehr als 1 Mol. isocyansaurem Phenyl und einer kleinen Menge Benzol 2—3 Stunden auf 130° erhitzt. Das Produkt wird mit Benzol gewaschen und aus solchem umkrystallisirt.

Das Carbanilidopseudoisatin bildet kleine, kanariengelbe Nädelchen. Es schmilzt bei 180—185° unter Zersetzung in seine Componenten. Es zeigt die Indopheninreaction und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. In verdünnten Alkalien löst es sich unter Bildung von Carbanilidoisatinsäure, $C_6H_4(NHCONHC_6H_5)COCOOH$, welche bei längerem Erhitzen auf 110° unter Abspaltung von Wasser wieder Carbanilidopseudoisatin liefert. Carbanilidopseudoisatin vereinigt sich in alkoholischer Lösung mit Ammoniak zu einer bei 229° schmelzenden Verbindung, $C_{15}H_{13}N_3O_3$, welche beim Behandeln mit salpetriger Säure einen bei 270° schmelzenden Körper, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, liefert. Unter der Einwirkung von Aethylamin entsteht eine bei 210° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, $C_{17}H_{17}N_3O_3$. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu $C_{21}H_{18}N_4O_3$ (Schmp. 193°), mit Hydroxylamin zu $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (Schmp. 225°) (117).

Die Aether des Isatins zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus; daher muss bei ihrer Darstellung sehr rasch und vorsichtig gearbeitet werden. Aber auch in isolirtem Zustande zersetzen sie sich nach kurzer Zeit unter Bildung von Isatoïdverbindungen. Unter der Einwirkung von Reductionsmitteln liefern die Aether des Isatins, sowie diejenigen der gebromten Isatine Indigo, resp. gebromten Indigo (19).


Methyläther des Isatins, $C_6H_4\langle^{CO}_{N}\rangle COCH_3$.

Zu einem Gemisch von eiskaltem Wasser und 1 Mol. feingepulvertem Isatin wird etwas weniger als 1 Mol. Kalihydrat in wässriger Lösung und darauf sofort die entsprechende Menge einer Lösung von salpetersaurem Silber gesetzt. Der dunkelrothe Niederschlag von Isatinsilber wird schnell abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sodann wird das Isatinsilber mit der berechneten Menge Jodmethyl und etwas über Natrium getrocknetem Aether im geschlossenen Gefäss 48 Stunden stehen gelassen und die so entstehende Masse 3—4 mal mit kleinen Mengen Benzol ausgezogen. Die Benzollösung versetzt man mit dem gleichen Volum Ligroïn, filtrirt und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne.

Methylisatin krystallisirt aus heissem Benzol in ziemlich grossen, rhombischen Prismen von blutrother Farbe. Schmp. 101—102°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton, schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Ligroïn.

Kalilauge löst es unter Rückbildung von Isatin (19). Die rothen Krystalle des Methylisatins werden von selbst in kurzer Zeit matt und zerfallen nach einigen Tagen zu einem gelben Pulver von

Methylisatoïd, $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_8H_5NO_2$ (Isatin) $+ C_9H_7NO_2$ (Methylisatin) (?). Das Methylisatoïd ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in gelben, warzenförmig gruppirten Nädelchen. Es schmilzt bei 219° unter Zersetzung, zeigt nicht die Indopheninreaction und wird von Alkalien in Isatin übergeführt (19).

Methylpseudoisatin, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NCH_3}\rangle CO$. Behandelt man v-Methylindol oder v-Methyl-α-Indolcarbonsäure (s. pag. 261) mit unterbromigsaurem Natrium, so entsteht ein bromhaltiger Körper $C_9H_9NBr_2O$ (oder $C_9H_7NBr_2O$?) vom Schmp. 204°, welcher unter dem Einfluss alkoholischer Natronhydratlösung Methylpseudoisatin liefert. Dasselbe bildet rothe Nadeln vom Schmp. 134°, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, offenbar unter Bildung von methylisatinsaurem Natrium, zeigt die Indopheninreaction und liefert eine Verbindung mit Phenylhydrazin (57).

Aethylpseudoisatin, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NC_2H_5}\rangle CO$, kann aus Aethylpseudoisatin-α-Aethyloxim gewonnen werden.

Man löst Aethylpseudoisatin-α-äthyloxim (s. unten) in Eisessig und setzt langsam unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung Zinkstaub hinzu, bis die Anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist, verdünnt sodann mit viel Wasser, filtrirt und kocht nach Zusatz von Eisenchlorid 5—10 Minuten. Man schüttelt mit Aether aus, wäscht den erhaltenen Auszug mit Sodalösung und entzieht ihm sodann durch Schütteln mit etwas Natronlauge das gelöste Aethylpseudoisatin. Der angesäuerten alkalischen Lösung wird die Substanz durch Aether entzogen (20).

Derselbe Körper bildet sich, wenn man v-Aethyl-α-Indolcarbonsäure (s. pag. 261) mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt und die entstehende chlorhaltige Verbindung mit alkoholischer Natronlauge zersetzt (57).

Aethylpseudoisatin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung in centimetergrossen, blutrothen Platten vom Aussehen des Azobenzols. Es ist in heissem Wasser leicht, leicht auch in Alkohol, etwas schwieriger in Aether löslich, schmilzt bei 95° und verflüchtigt sich in grünlichgelben Dämpfen. Seine gelb gefärbte Lösung in Alkalien, welche äthylisatinsaures Salz enthält, lässt beim Uebersättigen mit Säuren wieder Aethylpseudoisatin als krystallinisch erstarrendes Oel fallen. Liefert, mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure behandelt, ein in Aether mit blauer Farbe lösliches Indophenin (das Indophenin des Isatins ist in Aether unlöslich) und bleibt selbst bei 7stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° grösstentheils unangegriffen (20).

Benzylpseudoisatin, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NC_7H_7}\rangle CO$.

v-Benzyl-α-Indolcarbonsäure (s. pag. 262) wird in schwach alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt und das entstehende Chlorid durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade zersetzt. —

Krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, rothgefärbten Nadeln, ist in Aether und Alkohol leicht, schwer in heissem, fast nicht in kaltem Wasser löslich. Schmp. 131°. Giebt die Indopheninreaction (82).

Leitet man längere Zeit Chlor bei Sonnenlicht durch siedendes Wasser, in welchem Isatin suspendirt ist, so erhält man Mono- und Dichlorisatin, von welchen das erstere in Alkohol schwerer löslich ist als das letztere und welche daher mit Hilfe von Alkohol getrennt werden können. Beide Körper erhält man auch bei der Einwirkung von Chlor auf Indigblau.

Monochlorisatin, $C_6H_3Cl\langle{}^{CO}_{N}\rangle C-OH$ (96, 97, 118, 104), [Stellung der Subst. am Benzolkern: CO(1), N(2), Cl(5)] (118). Orangefarbige, vierseitige Säulen, isomorph mit Isatin. Schmilzt bei 243° unter partieller Zersetzung. Liefert bei der Destillation mit Kali p-Chloranilin. Bildet wie das Isatin Salze, sowie eine Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Kali.

Chlorisatinsilber. Veilchenfarbiger, gallertartiger Niederschlag. — Chlorisatinsilberammoniak, $C_8H_3ClNO_2Ag \cdot NH_3$. Weinhefefarbige Blättchen. — Chlorisatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_4ClNO_2 \cdot SO_3HK$. Strohgelbes, schuppig-faseriges Salz.

Dichlorisatin, $C_6H_2Cl_2\langle{}^{CO}_{N}\rangle COH$ (96, 97, 104, 118) [Stellung der Subst. am Benzolkern: CO (1), N (2), Cl_2 (4, 5)] (118). Kleine, morgenrothe Nadeln oder Blättchen, bisweilen 4seitige Säulen. Schmp. 186°. Liefert bei der Destillation mit Kali Dichloranilin.

Dichlorisatinkalium. Violettschwarz.

Dichlorisatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_3Cl_2NO_2 \cdot SO_3HK$. Kleine, gelbliche, in kochendem Wasser wenig lösliche Nadeln.

Bromisatin, $C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{N}\rangle C-OH$ [Stellung der Subst. am Benzolkern: CO(1), N(2), Br(5)] (118), entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Indigo (119), sowie wenn man ω-Dibrom-m-Brom-o-Amidoacetophenon, $C_6H_3Br(NH_2)COCHBr_2$, oder ω-Dichlor-m-Brom-o-Amidoacetophenon, $C_6H_3Br(NH_2)COCHCl_2$, mit Natronhydrat behandelt (vergl. Dibromindigo) (23).

Zu seiner Darstellung schüttelt man feingepulvertes Isatin mit Bromwasser, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, kocht das Produkt mit verdünntem Alkohol aus, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus kochendem Alkohol um (104). —

Glänzende Säulen. Giebt bei der Behandlung mit Kalilauge bromisatinsaures Kalium und liefert bei der Destillation mit Kalihydrat Bromanilin.

Acetylbrompseudoisatin, $C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{N-C_2H_3O}\rangle CO$. 5 Thle. Bromisatin und 8 Thle. Essigsäureanhydrid werden 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. — Krystallisirt aus Benzol in centimeterlangen, strohgelben Prismen vom Schmp. 170—172°. Verdünnte Kalilauge löst die Substanz unter Bildung von Acetylbromisatinsäure, $C_6H_3Br(NHC_2H_3O)COCOOH$. Giebt die Indopheninreaction (19).

Die Aether des Bromisatins zeigen etwas weniger Neigung zur Isatoïdbildung als diejenigen des Isatins.

Methylbromisatin, $C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{N}\rangle COCH_3$, wird wie das Methylisatin dargestellt. — Blutrothe Nadeln vom Schmp. 147°. Verwandelt sich nach und nach in

Methylbromisatoïd. Schmp. 230—231° (19).

Aethylbromisatin, $C_8H_3Br\langle{}^{CO}_{N}\rangle COC_2H_5$. Wie die Methylverbindung dargestellt. Blutrothe, lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 107—109°. Beim

Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit wenig Kalilauge färbt sich die Flüssigkeit rothviolett, auf Zusatz von mehr Kali wird sie gelb — offenbar, indem sich zuerst unter Verseifung des Aethers Bromisatinkalium, $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>COK$, und sodann bromisatinsaures Kalium, $C_6H_3Br(NH_2)COCOOK$, bildet. Das Aethylbromisatin geht nach und nach, wenn auch langsamer als Methylisatin, in die Isatoïdverbindung über (19).

Aethylbromisatoïd, $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4 (= C_8H_4BrNO_2 + C_8H_3(C_2H_5)BrNO_2)$, wird am leichtesten erhalten durch Stehenlassen der Lösung des Aethylbromisatins in Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei scheidet es sich in orangegelben Nadeln aus. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer, am leichtesten noch in heissem Alkohol und Aceton löslich. Schmilzt bei 244—245° unter Zersetzung. Giebt in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit wenig Kali und dann mit Wasser und kohlensaurem Natron einen rothen Niederschlag der ein vergängliches, dem Isatinkalium entsprechendes Salz zu sein scheint. Ueberschüssiges Kali liefert bromisatinsaures Kalium. Die Indopheninreaction zeigt das Aethylbromisatoïd nicht (19).

Isobutylbromisatoïd, $C_{20}H_{16}Br_2N_2O_4[= C_8H_4BrNO_2 + C_8H_3Br(C_4H_9)NO_2]$. Gleicht der Aethylverbindung vollständig. Schmp. 210° (19).

Dibromisatin, $C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>C-OH$ (119, 120, 121, 19) [Stellung der Subst. am Benzolkern: CO(1), N(2), Br_2(4, 5)] (118), entsteht neben Bromisatin bei der Behandlung von Indigo mit Brom, sowie wenn man auf Isatin oder Bromisatin Brom einwirken lässt. Bildet sich ferner beim Erhitzen des Dibromisatinsäureesters, $C_6H_2Br_2(NH_2)COCOOC_2H_5$.

Am einfachsten wird eine bei Wasserbadtemperatur gesättigte Lösung von Bromisatin in Eisessig mit etwa der doppelten Menge Brom als nöthig ist, um Dibromisatin zu bilden, 15 bis 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Nadeln ab, die zur Reinigung am besten durch Erwärmen mit Kalilauge in das schwerlösliche Kaliumsalz der Dibromisatinsäure übergeführt werden. Die daraus in Freiheit gesetzte Dibromisatinsäure geht leicht wieder in Dibromisatin über (19).

Krystallisirt aus Alkohol in orangerothen, vierseitigen Säulen. Schmp. 250°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Bibromanilin.

Dibromisatinkalium ist blauviolett gefärbt, in Wasser sehr schwer löslich und sehr beständig.

Dibromisatinsilber, $C_8H_2Br_2AgNO_2$. Braunviolettes Pulver.

Dibromisatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_3Br_2NO_2\cdot SO_3HK$. Gelber, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag.

Die Aether des Dibromisatins gehen weder von selbst, noch beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (s. Aethylbromisatoïd) in Isatoïdverbindungen über.

Aethyldibromisatin, $C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>COC_2H_5$, wird wie der Methyläther des Isatins dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. — Blutrothe, kugelige Krystallaggregate, welche durch Verlust von Krystallalkohol schnell matt werden. Schmp. 87—89°. Ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich als der einfach gebromte Aether. Beim Behandeln mit 5proc. Kalilauge verwandelt sich der Aether zunächst in ein blauviolettes Pulver von Dibromisatinkalium und dann in die gelben Krystalle des Kaliumsalzes der Dibromisatinsäure, $C_6H_2Br_2(NH_2)COCOOH$ (19).

Nitroisatin, $C_8H_4NO_2(NO_2)$, erhält man durch Eintragen der berechneten Menge Salpeter in eine durch Kältemischung abgekühlte Lösung von nicht zu

grossen Mengen Isatins in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und Ausgiessen der Flüssigkeit auf Eis. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 226—230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die rothgelbe Lösung in Kali lässt beim Stehen das Kaliumsalz fallen. Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper reducirt (108).

Nitrobromisatin, $C_8H_3Br(NO_2)NO_2$, [Stellung der Subst. am Benzolkern: CO(1), N(2), NO_2(4), Br(5)] (118), wird wie die vorhergehende Verbindung aus Bromisatin dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in Warzen, welche bei 237° unter partieller Zersetzung schmelzen (118).

Isatinsulfosäure, $C_8H_4NO_2(SO_3H) + 2H_2O$, bildet sich bei der Oxydation von Indigblausulfosäure, am besten mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Sie bildet eine gelbe, seideglänzende Krystallmasse, welche sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löst. Sie verliert ihr Krystallwasser bei 100°. Starke, sehr beständige Säure. Chlorsaures Kalium und Salzsäure zersetzen sie langsam unter Bildung von Chloranil. Jodwasserstoff ist ohne Einwirkung auf dieselbe, während sie von Schwefelwasserstoff zu Hydrindindisulfosäure reducirt wird. Beim Erwärmen mit Alkalien liefert sie Sulfoisatinsäure, $C_6H_3(SO_3H)(NH_2)COCOOH$ (122).

Isatinsulfosaures Kalium, $C_8H_4NO_2\cdot SO_3K + H_2O$. Goldgelbe Nädelchen. Löslich in 20 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem. In Salpeterlösung fast unlöslich.

Natriumsalz, $C_8H_4NO_2\cdot SO_3Na + 2H_2O$. Hochrothe Tafeln. Wird aus seiner Lösung durch Chlornatrium abgeschieden.

Ammoniumsalz, $C_8H_4NO_2\cdot SO_3NH_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln.

Calciumsalz, $(C_8H_4NO_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$. Goldgelbe, schwer lösliche Nädelchen.

Baryumsalz, $(C_8H_4NO_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Scharlachrothes, aus kleinen Blättchen und Schuppen bestehendes Pulver.

Silbersalz, $C_8H_4NO_2\cdot SO_3Ag$. Harte, honiggelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln (122).

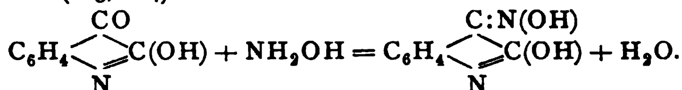
Isatinchlorid, $C_6H_4\langle {CO \atop N} \rangle CCl$. 5 Grm. Isatin werden mit 6—7 Grm. Phosphorpentachlorid und 8—10 Grm. trocknem Benzol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Chlorid in braunen Nädelchen, welche abfiltrirt, mit trocknem Ligroïn abgewaschen und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet werden. Ausbeute 4 Grm.

Das Isatinchlorid ist mit blauer Farbe leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und in Ligroïn. Beim Versuch, es umzukrystallisiren, zersetzt es sich zum grössten Theil. Es zersetzt sich beim Stehen an feuchter Luft, sowie beim Erwärmen auf 100° und schmilzt unter Zersetzung gegen 180°. Liefert bei der Reduction Indigpurpurin und Indigblau (s. d.) (9, 10).

Bromisatinchlorid, $C_6H_3Br\langle {CO \atop N} \rangle CCl$, wird wie die vorhergehende Verbindung aus Bromisatin bereitet. — Rothbraune, glänzende Nädelchen, welche mit rothbrauner Farbe in heissem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, dagegen in Ligroïn sehr schwer löslich sind. Lässt sich in kleinen Mengen aus Benzol umkrystallisiren. Wird von Jodwasserstoff zu Dibromindigpurpurin und Dibromindigo reducirt (108).

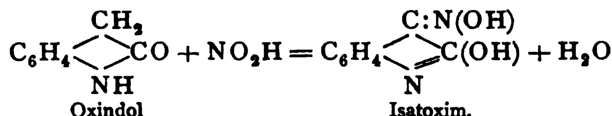
Isatoxim (früher Nitrosooxindol benannt), $C_6H_4\langle {C:N(OH) \atop N} \rangle C(OH)$, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxindol (87), sowie bei der Behandlung von p-Diazoisatoximchlorid (s. unter p-Amidooxindol) mit Alkohol (91, 92).

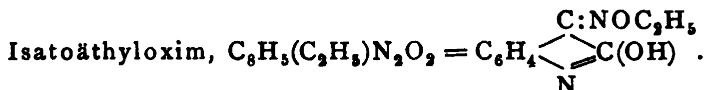
Dass der in Rede stehende Körper keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosoverbindung ist, geht daraus hervor, dass er sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isatin bildet, wenn man 1 Mol. Isatin, 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin und ½ Mol. Soda in wässrig-alkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt (123, 124):



Feine, goldgelbe Nadeln. Geht beim Kochen mit Natronlauge unverändert in Lösung. Schmilzt bei ca. 202° unter Zersetzung. Bei der Reduction liefert es Amidooxindol. — Versetzt man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Isatoxim mit 1 Mol. salpetersaurem Silber und verdünntem Ammoniak in hinreichender Menge, so scheidet sich das Silbersalz, $C_6H_4\langle C(:NOAg), N \rangle C(OH)$, als schleimiger Niederschlag ab, der sich nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in ein rothes Pulver verwandelt (87, 124).

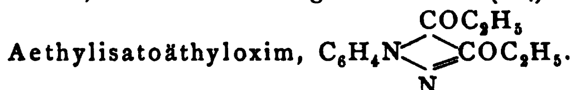
Das Isatoxim enthält wie das Isatin eine Lactimbindung, wie aus den von Baeyer und Comstock (124) ausgeführten Untersuchungen der Aether desselben (s. unten) hervorgeht. Bei seiner Bildung aus Oxindol und p-Amidooxindol mit salpetriger Säure geht also die Lactambindung des Oxindols in die Lactimbindung über:





Das trockene Silbersalz des Isatoxims wird unter Kühlung mit Jodäthyl übergossen, die Masse mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand in Natronlauge gelöst und der Aether des Isatoxims durch Kohlensäure gefällt. Dabei bleibt regenerirtes Isatoxim in Lösung.

Krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln, schmilzt bei 138° und besitzt noch saure Eigenschaften, die aber schwächer sind als beim Isatoxim. Kohlensaure Alkalien lösen den Aether beim Erwärmen, beim Erkalten scheidet er sich wieder aus. Durch Kochen mit Alkalien wird er nicht verändert. Durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub und nachherige Oxydation mit Eisenchlorid wird er wie das Isatoxim in Isatin übergeführt. Das Silbersalz des Aethers kann wie dasjenige des Isatoxims gewonnen werden und stellt ein ziegelrothes, am Licht beständiges Pulver dar (124).



Lässt man das Silbersalz des Isatoäthyloxims mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl 4 Tage stehen und schüttelt die abfiltrirte Lösung zur Entfernung der Monoäthylverbindung mit verdünnter Natronlauge, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein hellgelbes Oel, welches bei Winterkälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Krystalle des Diäthylisatoxims verwandeln sich nach kurzer Zeit in eine gelbrothe, schmierige Substanz. Von kalter Natronlauge wird es nur langsam

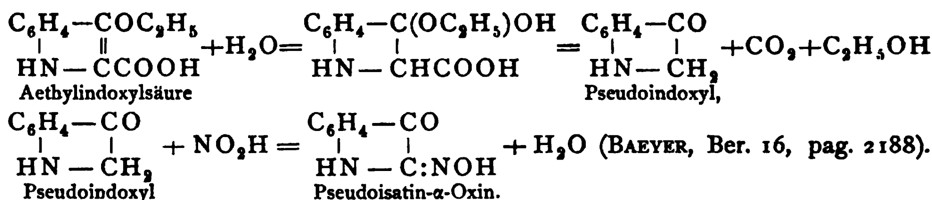
angegriffen, von kochender aber sofort in Isatoäthyloxim übergeführt; dieselbe Umwandlung erleidet der Aether bei kurzem Kochen mit wässriger Oxalsäurelösung. Bei der Reduction mit Zinkstaub und darauf folgender Oxydation mit Eisenchlorid liefert er glatt Isatin (124).

Dibromisatoxim, $C_6H_2Br_2\langle{}^{C:NOH}_{N}\rangle COH$. Aus Dibromisatin und Hydroxylamin wie das Isatoxim gewonnen. — Krystallisirt aus Eisessig in dicken, zugespitzten, in Alkohol schwer löslichen Nadeln von hellgelber Farbe. Verkohlt bei 255°, ohne zu schmelzen. Verhält sich gegen Alkalien wie das Isatoxim, wird jedoch auffallender Weise aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefällt — wahrscheinlich in Folge der geringen Löslichkeit des Dibromisatoxims. Das Silbersalz desselben, wie dasjenige des Isatoxims bereitet, bildet ein rothes Pulver (124).

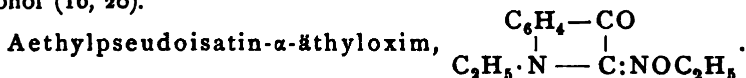
Dibromisatoäthyloxim, $C_6H_2Br_2\langle{}^{C:NOC_2H_5}_{N}\rangle C(OH)$. Aus dem vorher beschriebenen Silbersalz und Jodäthyl bereitet. — Krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln, welche sich bei 240° dunkel färben und bei 252° schmelzen. Durch aufeinander folgende Reduction und Oxydation des Dibromisatoäthyloxims erhält man Isatin. Das Silbersalz, wie das der nicht gebromten Verbindung bereitet, bildet ein rothes Pulver (124). Wird dasselbe mit Jodäthyl behandelt, so entsteht

Dibromäthylisatoäthyloxim, $C_6H_2Br_2\langle{}^{C:NOC_2H_5}_{N}\rangle OC_2H_5$. Krystallisirt aus Aceton in gelben Nadeln. Schmp. 115—116°. Wird durch Reduction mit Zinkstaub und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid in Dibromisatin verwandelt (124).

Pseudoisatin-α-oxim, (Isonitrosopseudoindoxyl), $\begin{array}{l}C_6H_4-CO\\ \;|\qquad\;\;|\\ HN-C:N(OH)\end{array}$.
Wenn man eine Lösung von Aethylindoxylsäure (s. oben) in kohlensaurem Natrium mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetrigsauren Natriums versetzt und mit Schwefelsäure ansäuert, so scheidet sich Pseudoisatin-α-oxim ab, welches durch Krystallisation aus Alkohol in gelben, flachen Nadeln erhalten wird. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, gegen 200° (14), (16). Der Körper verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure. Aus seinen Lösungen in Alkalien wird er durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag, welcher durch Zusatz einer ammoniakalischen Silberlösung violett wird. Durch successive Einwirkung von Alkalien und Jodäthyl lassen sich ein und zwei Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzen (s. unten). Er zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction nicht. Durch Reduction und nachherige Oxydation mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure geht er in Isatin über (14, 16), während er beim Behandeln mit Schwefelammonium Indigo (s. d.) neben Indirubin liefert (20). Diese Reactionen lassen darauf schliessen, dass dem Körper die ihm oben gegebene Constitution zukommt. Seine Entstehung aus Aethylindoxylsäure und salpetriger Säure geht offenbar in der Weise vor sich, dass sich zunächst unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure Pseudoindoxyl bildet, welches sodann die salpetrige Säure in Pseudoisatin-α-oxim überführt.



Pseudoisatin-α-äthyloxim, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \;| \qquad\; | \\ HN-C{:}NOC_2H_5 \end{array}$. Wie bereits oben erwähnt wurde, lassen sich im Pseudoisatin-α-oxim zwei Wasserstoffatome durch successive Behandlung mit Alkalien und Jodäthyl durch Aethyl ersetzen. Dabei tritt das Alkyl offenbar zuerst an Stelle des Wasserstoffs des Hydroxylaminrestes und sodann wird der Wasserstoff der NH-Gruppe substituirt. Der erste Körper, das Pseudoisatin-α-äthyloxim, entsteht, wenn eine alkoholische Lösung des Pseudoisatin-α-oxims mit Jodäthyl und 1 Mol. Natriumäthylat erwärmt wird. Er bildet bräunlich gelbe Blättchen vom Schmp. 135°. Bei der Reduction und nachherigen Oxydation liefert der Körper wie das Pseudoisatin-α-oxim Isatin. Mit concentrirter Salzsäure kann er ohne Veränderung gekocht werden. In verdünnter Natronlauge löst er sich beim Erwärmen mit violetter Farbe; aus dieser Lösung fällt salpetersaures Silber ein blaues Silbersalz. In alkoholischer Kalilauge ist er mit violetter Farbe löslich. Pseudoisatin-α-äthyloxim bildet beim Behandeln mit alkoholischem Natriumäthylat ein blaues Natriumsalz, dessen Lösung in Chloroform das Indigospectrum zeigt. Die blaue Farbe verschwindet auf Zusatz von Alkohol (16, 20).



Eine alkoholische Lösung von Pseudoisatin-α-oxim wird mit Jodäthyl und 1 Mol. Natriumäthylat versetzt und so lange gekocht bis das zuerst entstandene Natriumsalz in Lösung gegangen ist. Dann wird noch 1 Mol. Natriumäthylat und Jodäthyl hinzugefügt und etwa ½ Stunde gekocht. Die Beendigung der Reaction wird daran erkannt, dass eine herausgenommene Probe von alkoholischem Kali nicht mehr gebläut wird. Der Alkohol wird abdestillirt und die ätherische Lösung des Rückstandes nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Natronlauge der Verdunstung überlassen.

Aethylpseudoisatin-α-äthyloxim krystallisirt aus Aether in gut ausgebildeten, bräunlichgelben Krystallen, aus heissem Wasser in gelben Nadeln. Schmp. 99°. Sublimirbar. Wird von Alkalien und kochender Salzsäure nicht angegriffen, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° verharzt (20).

Aethylpseudoisatin-β-oxim, $\begin{array}{l} \qquad C_6H_4-C{:}NOH \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ C_2H_5-N-\!\!-CO \end{array}$. Wird Aethylpseudoisatin (s. oben) in fein gepulvertem Zustand mit einer Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und kohlensauren Natriums in verdünntem Weingeist zusammengebracht, so verwandeln sich die rothen Krystalle des Aethylpseudoisatins unter Uebergang in Aethylpseudoisatin-β-oxim in gelbe Nädelchen.

Das Aethylpseudoisatin-β-oxim schmilzt bei 160—162°, nachdem vorher schon Erweichung eingetreten. Bei der Reduction und nachherigen Oxydation liefert es nicht, wie das isomere Pseudoisatin-α-äthyloxim Isatin, sondern Aethylpseudoisatin. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium erhält man nicht, wie beim Pseudoisatin-α-oxim, Indigo oder einen indigoartigen Farbstoff, woraus geschlossen werden muss, dass die Oximidogruppe in dem in Rede stehenden Körper an ein anderes Kohlenstoffatom (β) gebunden ist, als im Pseudoisatin-α-oxim (20).

Ammoniak und Amine bilden mit Isatin eine grosse Reihe von Verbindungen. In Betreff des Nähern über die Darstellung derselben muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Imesatin, $C_8H_6N_2O = C_6H_4\left\langle {C:NH \atop N} \right\rangle COH$. In kochendem absolutem Alkohol oder besser erwärmtem Aether befindliches Isatin wird mit trocknem Ammoniakgas behandelt.



$$C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_8H_6N_2O + H_2O.$$

Rectanguläre Säulen ohne Abstumpfungsflächen. Beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure wird Isatin regenerirt (125).

Chlorimesatin, $C_8H_5ClN_2O = C_6H_3Cl\left\langle {C:NH \atop N} \right\rangle COH$, entsteht bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf eine alkoholische Lösung von Chlorisatin. — Gelbe, glänzende, sechsseitige Blättchen. Liefert mit warmer Kalilauge unter Ammoniakentwicklung chlorisatinsaures Kalium (125).

Bromimesatin, C_8H_5BrNO. Gelbbrauner, krystallinischer Körper (126).

Isoamylimesatin, $C_{13}H_{16}N_2O = C_6H_4\left\langle {C:NC_5H_{11} \atop N} \right\rangle COH$. Aus Isoamylamin und Isatin. — Gelbes Krystallpulver (110).

Phenylimesatin, $C_6H_4\left\langle {C:NC_6H_5 \atop N} \right\rangle COH$, entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf eine absolut-alkoholische Lösung von Isatin (128), beim Erhitzen von isatinschwefligsaurem Ammoniak (110) und von Isat-m-Amidobenzoesäure (s. unten) (127). — Gelbe, sternförmig vereinigte, nadelförmige, stark zugespitzte Säulen.

Chlorphenylimesatin, $C_{14}H_9ClN_2O = C_6H_4\left\langle {C:NC_6H_4Cl \atop N} \right\rangle C - OH$. Orangegelbe, haarförmige Nadeln (128).

Bromphenylimesatin, $C_{14}H_9BrN_2O = C_6H_4\left\langle {C:NC_6H_4Br \atop N} \right\rangle COH$. Feine, biegsame, orangegelbe, seideglänzende Nadeln (128).

Imasatin, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, bildet sich bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Isatin. $2C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_{16}H_{11}N_3O_3 + H_2O$. — Gelbliche, kurze Säulen, sehr wenig in kochendem Weingeist, nicht in Aether löslich. Liefert weder beim Behandeln mit Alkalien, noch mit Säuren Isatin. Löst sich in Kali mit bräunlicher Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt. Der frisch gefällte Niederschlag ist in Ammoniak löslich, jedoch nach dem Trocknen und Krystallisiren nicht mehr. Die Lösungen in Kali und Ammoniak geben mit salpetersaurem Silber Niederschläge von verschiedenem Silbergehalt (125).

Dichlorimasatin, $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$. Aus Chlorisatin und weingeistigem Ammoniak. — Dem Imasatin sehr ähnlich (125).

Dibromimasatin, $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$. Aus Bromisatin und alkoholischem Ammoniak. — Bräunlichgelbe, krystallinische Masse (126).

Tetrabromimasatin, $C_{16}H_7Br_4N_3O_3$. Aus Dibromisatin und absolutalkoholischem Ammoniak. Die alkalische Lösung giebt mit ammoniakalischem salpetersaurem Silber einen Niederschlag (125).

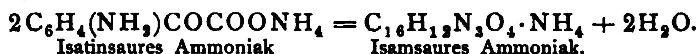
Isatimid, $C_{24}H_{17}N_5O_4$, bildet sich neben Imesatin (s. oben) bei der Darstellung desselben mit Hilfe von Alkohol und wird am besten erhalten durch Einleiten von trocknem Ammoniak in gelinde erwärmten Weingeist, in welchem sich so viel Isatin befindet, dass dasselbe selbst beim Kochen nicht vollständig gelöst werden würde.

Es wird so lange Ammoniak eingeleitet, bis Alles gelöst ist. Wendet man dabei absoluten Alkohol an, so krystallisirt zuerst Imasatin in rechtwinkligen Säulen und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich Isatimid als gelbes Krystallpulver aus. Zur Befreiung von Imasatin wird es mit Weingeist gekocht, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, worin sich das Isatimid löst und beim Erkalten krystallisirt. $3C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{17}N_5O_4 + 2H_2O$. — Gelbe, rhombische Tafeln. Wird von Kali unter Ammoniakentwicklung gelöst unter Bildung von isatinsaurem Kalium neben anderen Produkten. Ebenso regenerirt alkoholische Salzsäure beim Kochen theilweise Isatin (125). Die Mutterlauge von der Darstellung des Isatimids enthält

Isatilim, $C_{24}H_{16}N_4O_5$ — gelbe, amorphe Flocken — und

Amisatin, $C_{48}H_{39}N_{11}O_9$ — mikroskopische Nadeln (125).

Isamsäure, $C_{16}H_{13}N_3O_4$, entsteht bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Isatin in der Wärme neben Imasatin und Amasatin aus vorher gebildetem isatinsaurem Ammoniak.



$$\underset{\text{Isatinsaures Ammoniak}}{2C_6H_4(NH_2)COCOONH_4} = \underset{\text{Isamsaures Ammoniak.}}{C_{16}H_{12}N_3O_4 \cdot NH_4} + 2H_2O.$$

Wird am besten dargestellt durch Lösen von isatinsaurem Kalium in Weingeist, Versetzen mit einer warmen, sehr concentrirten Lösung von überschüssigem schwefelsaurem Ammoniak, Filtration vom schwefelsauren Kalium und Eindampfen der Lösung von isatinsaurem Ammoniak zum Syrup. Das dabei entstehende isamsaure Ammon wird durch Aufnahme in heissem Weingeist und Filtration von beigemengtem schwefelsaurem Ammoniak und Amasatin befreit und aus der heissen Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure die Isamsäure abgeschieden. Von etwa beigemengtem Isatin kann die Säure durch Aufnehmen in sehr verdünntem Ammoniak befreit werden.

Schöne, glänzende, rhombische Blätter von der Farbe des Quecksilberjodids oder rubinrothe, sechsseitige Tafeln. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Isatin übergeführt. In heissem Weingeist löst sich die Isamsäure, ebenso in geringer Menge mit gelber Farbe in kochendem Wasser. In concentrirter Schwefelsäure und in Salzsäure mit violetter Farbe löslich. Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure hinterlassen beim Verdunsten violette Nadeln, die sich mit Wasser röthen.

Isamsaures Ammoniak. Mikroskopische Nadeln oder spitze Rhomben. Geht bei starkem Erhitzen in Isamamid über.

Isamsaures Baryum, $(C_{16}H_{12}N_3O_4)_2Ba$. Gelbe Schuppen. Wird die Lösung von isamsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht ein Niederschlag von

Isamsaurem Silber, $C_{16}H_{12}N_3O_4 \cdot Ag$. — Ebenso liefern Alaun und Bleizucker einen pomeranzengelben, Quecksilberchlorid einen rothen Niederschlag (125).

Dichlorisamsäure, $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$. Wie die Isamsäure aus Chlorisatin dargestellt. — Lebhaft rothe, mikroskopische, rhombische oder sechseckige Säulen (125).

Tetrachlorisamsäure, $C_{16}H_9Cl_4N_3O_4$, entsteht beim Kochen von Tetrachlorisamamid mit Weingeist. — $C_{16}H_8Cl_4N_3O_4Ag$: Gelbe Flocken (125).

Dibromisamsäure, $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. Durch Auflösen von Dibromisamamid

in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure dargestellt. — Rothes Pulver; bildet beim Kochen mit Kalilauge bromisatinsaures Kalium. —

Kaliumsalz, $C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4K$. Hellgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle (126).

Tribromisamsäure (Indelibrom), $C_{16}H_{10}Br_3N_3O_4$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Isamsäure. — Gelbes Pulver; schmilzt bei starkem Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Wird weder beim Erhitzen mit Ammoniak oder Kalilauge, noch von concentrirter Salzsäure zersetzt (125).

Isamamid (Amasatin), $C_{16}H_{14}N_4O_3$, bildet sich beim Erhitzen von isamsaurem Ammoniak — $C_{16}H_{12}N_3O_4 \cdot NH_4 = C_{16}H_{14}N_4O_3 + H_2O$. —

Gelbes, in Wasser und Aether nicht, sehr wenig in Weingeist lösliches Pulver. Wird von concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Isamsäure gelöst. Salzsäure und Kalilauge zersetzen den Körper ebenfalls unter Bildung von Isamsäure. Beim Kochen mit Wasser erhält man isamsaures Ammoniak neben Isatin und Ammoniak (125).

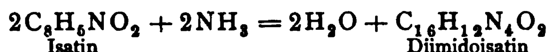
Dichlorisamamid, $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_3$. Durch Eindampfen von dichlorisamsaurem Ammoniak dargestellt. — Gelbes Pulver (125).

Tetrachlorisamamid, $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_3$. Durch Eindampfen von dichlorisatinsaurem Ammoniak erhalten. — Gelbes Pulver, welches beim Kochen mit Weingeist tetrachlorisamsaures Ammoniak liefert (125).

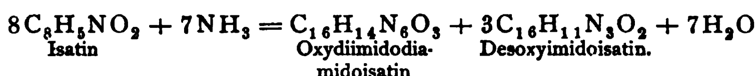
Dibromisamamid, $C_{16}H_{12}Br_2N_4O_3$ (?). Bromisatinsaures Ammoniak wird eingedampft. — Orangegelber, in Alkohol und Aether fast unlöslicher, in kaltem Wasser sehr wenig löslicher Körper (126).

Dibromcarmindin, $C_{32}H_{15}Br_8N_7O_5$ (?) (125).

Diimidoisatin (Isatindiamid), $C_{16}H_{12}N_4O_2$, entsteht neben Oxydiimidodiamidoisatin, $C_{16}H_{14}N_6O_3$, und Desoxyimidoisatin, $C_{16}H_{11}N_3O_2$, bei längerem Erhitzen von Isatin mit alkoholischem Ammoniak auf 100°.



$$\underset{\text{Isatin}}{2C_8H_5NO_2} + 2NH_3 = 2H_2O + \underset{\text{Diimidoisatin}}{C_{16}H_{12}N_4O_2}$$



$$\underset{\text{Isatin}}{8C_8H_5NO_2} + 7NH_3 = \underset{\text{Oxydiimidodiamidoisatin}}{C_{16}H_{14}N_6O_3} + \underset{\text{Desoxyimidoisatin.}}{3C_{16}H_{11}N_3O_2} + 7H_2O$$

Das Diimidoisatin hat mit dem Imesatin (s. oben) die gleiche procentische Zusammensetzung. Es bildet in Alkohol schwer lösliche, lichtgelbe, verfilzte Nadeln, welche über 300° unter Zersetzung schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Es besitzt schwach basische Eigenschaften.

Salzsaures Diimidoisatin, $C_{16}H_{12}N_4O_2 \cdot HCl$. Eigelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver; in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4O_2 \cdot HNO_3$. Eigelbes, krystallinisches Pulver, etwas leichter löslich als das salzsaure Salz.

Schwefelsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4O_2 \cdot H_2SO_4$. Lichtgelbe, kleine Nadeln.

Chromsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4O_2 \cdot H_2CrO_4$. Glänzendes, orangerothes Krystallpulver (129).

Durch Reduction des schwefelsauren Salzes mit 3procentigem Natriumamalgam entsteht

Dihydromonamidoisatin, $C_{16}H_{13}N_3O_3$ ($C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O + 2H = NH_3 + C_{16}H_{13}N_3O_3$). Krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche in Wasser und Aether kaum löslich sind.

Natriumdihydromonamidoisatin, $C_{16}H_{12}NaN_3O_3$. Leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem lösliche Nadeln.

Kaliumdihydromonamidoisatin, $C_{16}H_{12}KN_3O_3$. Krystallisirt aus heissem Wasser in breiten, silberglänzenden Nadeln (129).

Wird das Dihydromonamidoisatin mit einer verdünnten Eisenchloridlösung oder mit Hilfe von Quecksilberoxyd oxydirt, so erhält man

Monamidoisatin, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, dessen Kaliumsalz sich auch beim Erwärmen von Diimidoisatin mit Kalilauge bildet: $C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = NH_3 + C_{16}H_{11}N_3O_3$. Das Monamidoisatin krystallisirt aus Alkohol in etwas gelblich gefärbten, kleinen Nadeln vom Schmp. 250—252° und wird von Natriumamalgam zu Dihydromonamidoisatin reducirt.

Monamidoisatinkalium, $C_{16}H_{10}KN_3O_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$. Silberglänzende Nadeln oder Blättchen.

Monamidoisatinammonium, $C_{16}H_{10}(NH_4)N_3O_3$. Silberglänzende Schüppchen (129).

Oxydiimidodiamidoisatin, $C_{16}H_{14}N_6O_3$. Aus Isatin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° hergestellt (s. Diimidoisatin). — Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in schönen Krystallen, welche sich bei 260° bräunen und bei 295—300° schmelzen. Bildet mit Säuren Salze.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{14}N_6O_3 \cdot HNO_3$. In heissem Wasser reichlich, in kaltem weniger lösliche, aus kleinen Säulchen bestehende Krystallkörner. Die Lösungen zeigen blaurothe Fluorescenz.

Schwefelsaures Salz, $C_{16}H_{14}N_6O_3 \cdot H_2SO_4$. Weniger löslich als das salpetersaure Salz. Farblose, gerade Prismen. Die Lösungen fluoresciren wie die des Nitrats (129).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxydiimidodiamidoisatin in der Wärme entsteht

Diamidohydrindinsäure, $C_{16}H_{16}N_4O_2$ ($C_{16}H_{14}N_6O_3 + 10H = H_2O + 2NH_3 + C_{16}H_{16}N_4O_2$). Krystallkörner, unter theilweiser Zersetzung bei 215 bis 217° schmelzend. Von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird der Körper oxydirt zu

Diimidohydrindincarbonsäure, $C_{16}H_{12}N_4O_4$ ($C_{16}H_{16}N_4O_2 + 4O = 2H_2O + C_{16}H_{12}N_4O_4$). In Wasser sehr schwer lösliche, farblose, glänzende Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen (129).

Desoxyimidoisatin, $C_{16}H_{11}N_3O_2$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Isatin bei 100° (s. Diimidoisatin). — Bei 209—210° unter Bräunung und Zersetzung schmelzendes Pulver. Vereinigt sich mit Alkalien zu Salzen. Wird von Natriumamalgam oder Kalilauge unter Aufnahme von Wasser in

Oxamidohydroisatin, $C_{16}H_{13}N_3O_3$, übergeführt. Gelbgraues, amorphes Pulver, welches sich bei 187—190° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Isomer mit Dihydromonamidoisatin (s. oben) (129).

Diäthylanilinisatin, $C_{24}H_{25}N_3O$, bildet sich, wenn eine alkoholische Lösung von Isatin mit Aethylanilin erhitzt wird:



$$C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5NHC_2H_5 = H_2O + C_{24}H_{25}N_3O.$$

Gelbe Blättchen oder gelbes Pulver. Wird von Säuren, Alkalien und heissem Wasser in seine Componenten gespalten (113).

Isat-m-Amidobenzoësäure, $C_6H_4(COOH)N{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{C(OH)=N}\rangle$, entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung von m-Amidobenzoësäure und Isatin am Rückflusskühler. — Harte, gelbe Krystalle, welche bei 251—253° unter Zersetzung schmelzen. Dabei bildet sich hauptsächlich Phenylimesatin (s. oben) (127).

Isat-m-Amidobenzamid, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4N{=}C{<}{}^{C_6H_4}_{C(OH)}{>}N$, entsteht, wenn 1 Mol. Isatin mit 1 Mol. Metaamidobenzamid in weingeistiger Lösung an Rückflusskühler gekocht wird. — Orangefarbene Krystalle oder gelbes, schweres Krystallpulver. In Wasser und Weingeist wenig löslich. Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Löst sich unter Wasserabscheidung beim Erhitzen mit Benzaldehyd unter Bildung einer Verbindung $C_7H_6(C_{15}H_{10}N_3O_2)_2$ (?) (183).

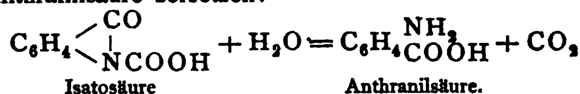
Oxydirt man Isatin mit Chromsäure in Gegenwart von Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so erhält man

Isatosäure (Anthranilcarbonsäure), $C_6H_4{<}{}^{CO}_{N-COOH}$. Diese Säure wurde zuerst von FRIEDLÄNDER und WLEÜGEL (130) durch Erhitzen von Anthranil, $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}$, mit Chlorkohlensaureäther auf 120—140° erhalten und später von KOLBE (131) durch Oxydation des Isatins dargestellt.

Darstellung. Fein gepulvertes Isatin (100 Grm.) übergiesst man mit Eisessig (600 Grm.). Hierzu giebt man in kleinen Portionen unter häufigem Umschwenken 200 Grm. Chromsäure, gelöst in 600 Grm. Eisessig. Dabei erhitzt sich das Reactionsgemisch, und sobald gelindes Aufwallen bemerkt wird, kühlt man durch Einstellen in Eiswasser. Während der Procedur ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur 50° nicht übersteige. Nach Einbringen aller Chromsäure lässt man nach vorherigem häufigem Umschütteln 12 Stunden in kaltem Wasser stehen, um ein Erwärmen der Masse durch eine nachträglich eintretende Reaction zu vermeiden. Man vollendet die Oxydation sodann, indem man im Wasserbade zunächst mehrere Stunden auf 40—50° und schliesslich noch einige Stunden auf etwa 60° erwärmt. Dabei scheidet sich die Säure grösstentheils als gelbes Krystallpulver ab. Man giesst das Ganze sodann in 500 cbcm. stark verdünnte, kalte Schwefelsäure, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Ausbeute: 80 Grm. aus 100 Grm. Isatin (131).

Die Isatosäure aus Isatin ist in Folge einer Verunreinigung durch eine geringe Menge eines färbenden Stoffes gelb gefärbt und lässt sich durch Umkrystallisiren nicht farblos erhalten. Behandelt man sie jedoch mit Oxydations- oder Reductionsmitteln, so verliert sie den Farbstoff vollständig oder doch fast vollständig; so beim Behandeln mit chromsaurem Kalium oder übermangansaurem Kalium in warmem Eisessig, beim Einleiten von salpetriger Säure in erwärmten Eisessig, in welchem die Isatosäure suspendirt ist, bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure bei 60° auf dieselbe (132).

Isatosäure entsteht aus Isatin nach folgender Gleichung: $C_8H_5NO_2 + O = C_8H_5NO_3$. Reine Isatosäure krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in farblosen Nädelchen, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwierig, am leichtesten in Aceton und Eisessig (130). Aus heissem Aceton krystallisirt sie in harten Prismen, welche bei 230° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, ohne dass dabei Anthranil gebildet wird. Sie löst sich in verdünntem Ammoniak und kohlensauren Alkalien. Mineralsäuren fällen sie aus diesen Lösungen nach kurzem Stehen unverändert wieder aus. Jedoch lassen sich Salze in isolirtem Zustande nicht gewinnen, da Basen die Isatosäure ausserordentlich leicht unter Bildung von Anthranilsäure zersetzen:



$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{NCOOH} + H_2O = C_6H_4{}^{NH_2}_{COOH} + CO_2$$

Isatosäure — Anthranilsäure.

So löst sie z. B. 2proc. Natronlauge mit schön blauer Fluorescenz, aber schon nach kurzem Stehen verschwindet die Fluorescenz und die Lösung enthält anthranilsaures Salz. Bei der Zersetzung mit concentrirter Natronlauge bildet sich neben Anthranilsäure eine sehr hoch schmelzende Säure (130).

Wie Alkalien wirken die verschiedensten Agentien auf die Säure unter Bildung von Anthranilsäure ein, so z. B. längeres Kochen mit Wasser; heisse starke Salzsäure, mässig concentrirte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure führen sie in die entsprechenden Salze der o-Amidobenzoesäure über. Bei der Einwirkung von Brom in höherer Temperatur liefert sie hauptsächlich p-m-Dibrom-o-Amidobenzoesäure (Schmp. 226—227°) (118). Von conc. Salpetersäure wird sie in Nitroisatosäure verwandelt. Leitet man Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, so erhält man salzsauren Anthranilsäureester, $C_6H_4(NH_2)COOC_2H_5 \cdot HCl$. Ammoniak liefert Anthranilamid, $C_6H_4(NH_2)CONH_2$ (Schmp. 108°, Siedep. 300°), Anilin Anthranilanilid (Schmp. 130°) (131). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid erhält man Benzoylanthranil, $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown N\,COC_6H_5}$ (s. unten). Analog der Zersetzung mit Ammoniak liefert Isatosäure mit Hydroxylamin o-Amidobenzhydroxamsäure, $C_6H_4(NH_2)CONHOH$ (Blätter, Schmp. 82°), mit Phenylhydrazin o-Amidobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4(NH_2)CON_2H_2C_6H_5$ (132). Beim Erhitzen mit Aethyl- oder Methylalkohol auf 140° erhält man neben Anthranilsäureestern carboxylirten Anthranilsäureäthyl- und Methylester, $C_6H_4(COOC_2H_5)NHCOOH$ und $C_6H_4(COOCH_3)NHCOOH$ (133).

Ebenso liefert Phenol mit Isatosäure Anthranilsäurephenylester (133), Brenzkatechin bei 120—140° Brenzkatechinmono-o-Amidobenzoyl, $C_6H_4(NH_2)COOC_6H_4OH$. Pyrogallussäure wirkt analog. Beim Kochen von Isatosäure mit Ameisensäure entsteht neben einer complicirten Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$, Formylanthranilsäure, $C_6H_4(NHCOH)COOH$, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Zersetzung des Produktes mit Aethylalkohol ein in Nadeln krystallisirender, gegen 170° schmelzender Körper $C_{17}H_{18}N_2O_5$. Ebenso erhält man bei Anwendung von Methylalkohol einen bei 210° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{16}H_{16}N_2O_5$.

Wird Isatosäure mit in Chloroform suspendirtem Chlorkalk zusammengebracht, so enthält die Chloroformlösung nach kurzer Zeit eine mit der Isatosäure isomere Säure, welche in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 240° schmilzt, sich in Alkohol, Aceton und Benzol leicht löst und deren ammoniakalische Lösung beim Versetzen mit Salzsäure eine noch nicht bei 260° schmelzende Säure liefert (132).

Chlorisatosäure, $C_6H_3Cl \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown NCOOH}$, entsteht bei der Oxydation von Chlorisatin mit Chromsäure in Eisessiglösung. — Perlmutterglänzende, rectanguläre Blättchen. Schmp. 265—268°. Beim Behandeln mit kochender concentrirter Salzsäure liefert sie Chloranthranilsäure (Schmp. 204°), mit heissem Ammoniak das entsprechende Amid (118).

Dichlorisatosäure, $C_6H_2Cl_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown NCOOH}$, entsteht wie die vorhergehende Säure aus Dichlorisatin. — Gelbe Prismen. Schmilzt bei 254—256° unter Zersetzung. Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure liefert sie Dichlor-o-Amidobenzoesäure (Schmp. 222—224°), beim Behandeln mit Ammoniak das entsprechende Amid (Schmp. 284°) (118).

Bromisatosäure, $C_6H_3Br \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown NCOOH}$, wird durch Behandeln von Isatosäure mit Brom in Gegenwart von Eisessig erhalten. — Schmilzt bei 270—275°

unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Aceton, schwer in Alkohol, nicht in Wasser, Chloroform, Aether und Benzol. Beim Kochen mit conc. Salzsäure geht sie in (β-)m-Brom-o-Amidobenzoesäure (Schmp. 208°) über, beim Behandeln mit Ammoniak in das Amid dieser Säure (Schmp. 177°) (118).

Dibromisatosäure, $C_6H_2Br_2<^{CO}_{NCOOH}$, bildet sich bei der Oxydation von Dibromisatin mit in Eisessig gelöster Chromsäure. — Schmilzt bei 255° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Liefert beim Behandeln mit kochender conc. Salzsäure p-m-Dibromanthranilsäure (Schmp. 226—228°), bei längerem Erhitzen mit Ammoniak auf 100° das Amid dieser Säure (Schmp. 196° bis 197°) (118).

Nitroisatosäure, $C_6H_3(NO_2)<^{CO}_{NCOOH}$, [Stellung d. Subst. im Benzolkern: CO (1), N (2), NO_2 (5)]. Isatosäure wird von Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48 bei gew. Temperatur in diese Säure übergeführt (131). — Krystallisirt aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aceton in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 220—230° unter Zersetzung schmelzen, ist fast unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Zersetzt sich mit Wasser, Säuren u. s. w. analog der Isatosäure, wenn auch schwieriger. So erhält man beim Eindampfen mit Salzsäure m-Nitro-o-Amidobenzoesäure (Schmelzpunkt 265—270° unter Zersetzung.) Die letztere Säure bildet sich auch allmählich beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser. Bei der Einwirkung von Ammoniak erhält man das Amid dieser Säure (134), beim Behandeln mit Brom gebromte Nitroanthranilsäure (118). Lässt man Zinn und Salzsäure auf Nitroisatosäure einwirken, so erhält man die entsprechende Diamidobenzoesäure, unter dem Einfluss von salpetriger Säure α-Nitrosalicylsäure (Schmp. 228°) (134).

Die Isatosäure ist carboxylirtes

Anthranil, $C_6H_4<^{CO}_{NH}$. Dieser Körper wurde von FRIEDLÄNDER und HENRIQUES (135) durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)COH$, mit Zinkstaub und Ammoniak, mit Zinn und Eisessig, sowie mit Zinnchlorür erhalten und bildet sich glatt beim Behandeln des genannten Aldehyds mit der berechneten Menge Eisenvitriol und Ammoniak (136). Verwendet man Eisenvitriol im Ueberschuss und erwärmt, so erhält man bei dieser Reaction o-Amidobenzaldehyd (136). — Das Anthranil ist ein mit den Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von charakteristischem durchdringenden Geruch. Erstarrt bei —18° noch nicht. Leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser löslich. Es färbt sich an der Luft und am Licht allmählich braun und verharzt. Bei dem Versuch, es zu destilliren, beginnt es bei 210—215° zu sieden, zersetzt sich jedoch dabei zum grössten Theil. Aus seinen Lösungen in conc. Mineralsäuren wird es durch Wasser ausgefällt. Reducirt Gold- und Silbersalze bei gelindem Erwärmen. Verdünnte Natronlauge wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam, Ammoniak bei 120° unter Bildung von Anthranilsäure, $\left(C_6H_4<^{CO}_{NH} + H_2O = C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}\right)$ ein. Essigsäureanhydrid liefert Acetylanthranilsäure (135).

Anthranil-Quecksilberchlorid, $C_7H_5NO \cdot HgCl_2$. Concentrirte wässrige Sublimatlösung erstarrt beim Zusammenbringen mit Anthranil zu einem Brei farbloser Nadeln, welche in

Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind. Schmilzt bei 174° unter Zersetzung. Wird partiell schon beim Kochen mit Wasser, glatt beim Erhitzen mit Chlorkaliumlösung in seine Componenten gespalten (135).

Erwärmt man Anthranil gelinde mit Benzoylchlorid, so erhält man Benzoylanthranil, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NCOC_6H_5}$ (135). Dieser Körper bildet sich auch beim Erhitzen von Isatosäure mit Benzoylchlorid (132). — Schmp. 123°. Liefert beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder mit Alkalien Benzoylanthranilsäure (130).

Reducirt man Isatin mit Natriumamalgam, so entsteht Dioxindol, $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CHOH}_{N}\rangle COH$ oder $C_6H_4\langle{}^{CHOH}_{NH}\rangle CO$ (137). Nahezu quantitativ erhält man diesen Körper aus Isatin durch Kochen einer mit wenig Salzsäure versetzten wässrigen Lösung mit Zinkstaub und nachheriges Ausschütteln mit Aether. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass vorher alles Isatin gelöst ist, weil sich sonst Isatyd bildet (108). Dioxindol entsteht auch bei der Einwirkung von Kali auf Isatyd (137). Das Dioxindol krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder grossen rhombischen Prismen, ist in 12 Thln. kalten, 6 Thln. kochenden Wassers, 15 Thln. kalten und 10 Thln. kochenden absoluten Alkohols löslich. Beim Erhitzen bleibt es bis 130° unverändert, erleidet dann allmählich Zersetzung und schmilzt endlich bei 180° zu einer violetten Flüssigkeit. Die wässrige Lösung oxydirt sich an der Luft, namentlich rasch beim Erhitzen, unter Rothfärbung, indem das Dioxindol zu Isatyd und hierauf zu Isatin oxydirt wird. Salpetersaures Silber wird unter Isatinbildung von Dioxindol reducirt. Reductionsmittel führen es in saurer Lösung in Oxindol über. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung sofort violett, beim Kochen entsteht ein violetter Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist (137). Mit Phosphorpentachlorid liefert es αβ-Dichlorindol (s. oben) (10).

Dioxindol liefert sowohl mit Säuren als mit Basen Salze.

Salzsaures Dioxindol, $C_8H_7NO_2 \cdot HCl$. Grosse, zu Krusten vereinigte Warzen.

Schwefelsaures Dioxindol, $C_8H_7NO_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Strahlig-krystallinische Masse.

Dioxindolnatrium, $C_8H_6NaNO_2 + 2H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich. Wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol- und Aetherzusatz in silberglänzenden Schüppchen abgeschieden.

Dioxindolbaryum, $(C_8H_6NO_2)_2Ba + 4H_2O$, wird aus dem Natriumsalz durch Versetzen der Lösung mit Chlorbaryum erhalten. — Farblose, würfelförmige Krystalle, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich.

Dioxindolsilber, $C_8H_6AgNO_2$, wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung des Natriumsalzes erhalten. — Weisser, krystallinischer, gegen Licht und Wärme sehr empfindlicher Niederschlag. Wird in feuchtem Zustand bei 60° unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt. — Dioxindol bildet auch ein Silbersalz von der Formel $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O$.

Dioxindolblei, $C_8H_5PbNO_2 + 2H_2O$, entsteht beim Vermischen der Lösung des Dioxindols mit basisch-essigsaurem Blei als weisser Niederschlag. Während in den übrigen Salzen nur ein Wasserstoffatom des Dioxindols durch Metall vertreten ist, so erscheinen in dem vorliegenden Salz zwei Wasserstoffatome ersetzt.

Acetyldioxindol, $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CHOH}_{NC_2H_3O}\rangle CO$, entsteht, wenn 1 Mol. Dioxindol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf 140° erhitzt werden. —

Krystallisirt aus Wasser in farblosen, kurzen Prismen, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 127° schmelzen. Liefert beim Behandeln mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme der Elemente des Wassers

Acetylhydrindinsäure, $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NHC_2H_3O)CH(OH)COOH$ (138). Dieselbe Säure bildet sich durch Reduction der Acetylisatinsäure, $C_6H_4(NHC_2H_3O)COCOOH$, mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung. —

Krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 142° schmelzen und in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, dagegen in Aether und Ligroïn schwer löslich sind. In Natronlauge löst sie sich leicht und giebt beim Kochen mit Salzsäure kein Isatin mehr. Liefert bei weiterer Reduction mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam Oxindol.

Das schwer lösliche Bleisalz der Säure erhält man durch Fällung als krystallinischen, farblosen Niederschlag (93, 138).

Chlordioxindol, $C_8H_6ClNO_2$. Durch Einleiten von Chlor in die kalt gesättigte Lösung von Dioxindol erhalten. — Gelbliche Nadeln. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Dioxindol. Färbt sich bei 80° bräunlich und sublimirt bei weiterem Erhitzen unter Bildung gelber, stechender Dämpfe. — Bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht

Dichlordioxindol, $C_8H_5Cl_2NO_2$. — Ziemlich schwer in Wasser lösliche, schmutziggrün aussehende Schüppchen, welche schon bei 75° sich zu zersetzen beginnen (137).

Diese beiden Chlorverbindungen bilden sich auch bei der Einwirkung von Kali auf Dichlor- und Tetrachlorisatyd (s. unten) (137).

Bromdioxindol, $C_8H_6BrNO_2$. Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige, gesättigte Dioxindollösung scheidet sich Dibromdioxindol ab, während aus der Mutterlauge Bromdioxindol auskrystallisirt. — Das letztere bildet hellgelbe, prismatische Nadeln, welche sich bei 130° violett färben und bei 165° zu einer violetten Flüssigkeit schmelzen. Sublimirt bei 180° in gelblichweissen Flittern. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich (137).

Dibromdioxindol, $C_8H_5Br_2NO_2$. Bräunt sich bei 115°, schmilzt bei 170° und sublimirt in dunkelrothen, prismatischen Nadeln. In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Aus der dunkelrothen Lösung in Kalilauge wird es durch Salzsäure unverändert gefällt (137).

Nitrosodioxindol, $C_8H_6N_2O_3$. Behandelt man Dioxindol in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure, so ist dieser Körper das erste Produkt der Einwirkung. Bei weiterer Einwirkung entsteht Benzoësäureester. — Fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes beim Versetzen mit Salzsäure als gelbes, krystallinisches Pulver oder filzige Masse von Nadeln. Krystallisirt aus Wasser in gelben, moosartig gekrümmten Nadeln, welche zwischen 300 und 310° schmelzen und bei 340° in weissen Nadeln sublimiren.

Das Nitrosodioxindol verhält sich wie eine zweibasische Säure.

Nitrosodioxindolammoniak, $C_8H_5(NH_4)N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. In Wasser sehr schwer löslich.

Nitrosodioxindolbaryum, $C_8H_4BaN_2O_3$, wird als aus mikroskopischen Rhomben bestehender Niederschlag beim Versetzen von Dioxindollösungen mit Chlorbaryum erhalten. Löst sich in kochendem Wasser.

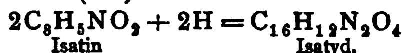
Nitrosodioxindolsilber, $C_8H_4Ag_2N_2O_3$. Aus dem Ammoniaksalz und salpetersaurem Silber erhaltener gelblich weisser Niederschlag (137).

Dibromnitrosodioxindol, $C_8H_4Br_2N_2O_3 + 3H_2O$. Farblose, glänzende, prismatische Nadeln. Verliert sein Wasser bei 140°. Schmp. 275° (137).

Azodioxindol, $(C_8H_6N_2O_2)_2$, entsteht bei der Reduction von Nitrosodioxindol mit Eisenvitriol und Kalilauge. — In Wasser schwer, in kochendem Alkohol leicht, in Salzsäure nicht löslich. Es schmilzt bei 300°, sublimirt aber schon bei 260° in farblosen, quadratischen Tafeln. Aus seinen Lösungen in Kalilauge scheidet es sich durch Salzsäurezusatz in prismatischen Nadeln ab. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert es Azooxindol, $(C_8H_6N_2O)_2$ (s. pag. 267).

Azodioxindolsilber, $(C_8H_4Ag_2N_2O_2)_2$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, beim Versetzen der gemischten Lösungen von Azodioxindol und salpetersaurem Silber mit Ammoniak erhalten (137).

Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Von LAURENT (139) durch Behandeln von Isatin mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von weingeistigem Schwefelammonium auf Isatin erhalten, von ERDMANN (140) durch Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium. Am besten gewinnt man es durch Kochen von Isatin mit wenig Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (108).



$$\underset{\text{Isatin}}{2C_8H_5NO_2} + 2H = \underset{\text{Isatyd.}}{C_{16}H_{12}N_2O_4}$$

Das Isatyd ist intermediäres Produkt der Reduction von Isatin zu Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, und geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Dioxindol über. Umgekehrt oxydirt sich eine wässrige Lösung von Dioxindol an der Luft leicht unter Bildung von Isatyd (137). — Das Isatyd bildet kaum in Wasser, sehr wenig in kochendem Weingeist und Aether lösliche Krystallblättchen, welche beim Behandeln mit Kali Isatin und Dioxindol, resp. dessen Zersetzungsprodukte liefern.

Dichlorisatyd, $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. Aus Chlorisatin durch Einwirkung von Schwefelammonium dargestellt. — Wenig in heissem Wasser und kochendem Alkohol löslich. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in Krystallrinden aus. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 220° geht es in Chlorisatin und Chlorindin über. Wird von alkoholischem Kali unter Bildung von Chlorisatin und Chlordioxindol zerlegt (139, 140, 137).

Tetrachlorisatyd, $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. Aus Dichlorisatin wie der vorhergehende Körper entstehend. — Verhält sich dem Dichlorisatyd analog (139, 140, 137).

Tetrabromisatyd, $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. Wie die vorhergehenden Verbindungen aus Dibromisatin dargestellt. — Blassgelb; färbt sich beim Erwärmen auf 100° rosenroth und zersetzt sich bei 220° unter Bildung von Dibromisatin und Dibromindin (140).

Sulfisatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_3S$ (139).

Disulfisatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$ (139, 140).

Dibromdisulfisatyd, $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$ (126).

Dibromtrisulfisatyd, $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$ (126).

Dichlortetrasulfisatyd (Sulfochlorisatin), $C_{16}O_{10}Cl_2N_2S_4$ (140).

Sulfisatanige Säure. Sulfisatanigsaures Ammoniak (139).

Indin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (isomer mit Indigblau), bildet sich bei der Einwirkung von Kali auf Isatyd, Sulfisatyd oder Disulfisatyd und beim Erhitzen von Isatan (139), sowie beim Kochen von Dioxindol mit Glycerin (141). Das Indin bildet ein violettrothes bis dunkelrosenrothes Pulver oder mikroskopisch feine Nadeln. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und in Aether, unverändert mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Liefert beim Behandeln mit weingeistigem Kali Hydrindin. — Indinkalium, $C_{16}H_9KN_2O_2$ (?) (139).

Dichlorindin, $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$, entsteht aus Dichlorisatyd beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Kalilauge (140). Schmutzig violettes Pulver. In Wasser, Salzsäure und Weingeist unlöslich, löslich in Kalilauge mit gelblicher Farbe.

Tetrachlorindin, $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$, entsteht wie der vorhergehende Körper aus Tetrachlorisatyd und gleicht demselben vollständig (140).

Gebromtes Indin (139, 140).

Dinitroindin (Nitrindin), $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$, entsteht beim Kochen von Indin oder Hydrindin mit Salpetersäure. Denselben Körper liefern wahrscheinlich auch Isatyd und Sulfisatyd bei der gleichen Behandlung. — Lebhaft violettes, nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist und Aether lösliches Pulver (139).

Hydrindin, $C_{32}H_{22}N_4O_5$ [$2C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Indin) + H_2O (?)], nennt LAURENT (139) einen Körper, welcher sich bei der Einwirkung von weingeistigem Kali auf Indin, Isatan, Isatyd, Sulfisatyd und Disulfisatyd bildet. — Derselbe krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, farblosen oder blassgelben, rhombischen oder sechsseitigen Nadeln, welche in Wasser nicht, in kochendem Alkohol wenig löslich sind. Er bildet ein in kurzen Säulen oder seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz, $C_{32}H_{21}KN_4O_5 + 3H_2O$, das durch viel Wasser zersetzt wird.

Indindisulfosäure, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, bildet sich aus der nachfolgend beschriebenen Hydrindindisulfosäure durch Oxydation. Die Lösungen dieser Säure, namentlich rasch die alkalischen, oxydiren sich bereits in Berührung mit Luft unter Bildung von Indindisulfosäure. Die Ueberführung kann auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium, Salpetersäure oder Königswasser, auf die Salze der Hydrindinsäure bewirkt werden; die in fremden Salzlösungen vollkommen unlöslichen Salze der Indindisulfosäure scheiden sich dabei in unlöslicher Form ab. — Die aus dem Baryumsalz mit Hilfe von Schwefelsäure erhaltene wässrige Lösung der Säure bildet eine tief dunkelrothe Flüssigkeit von stark färbender Kraft. Beim Abdampfen erhält man einen Syrup, der krystallinisch erstarrt. Die Säure ist schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Aether. Die wässrige Lösung färbt Wolle und Seide scharlachroth. Behandelt man dieselbe mit Alkalien oder Barytwasser im Ueberschuss, so verschwindet die rothe Farbe, indem offenbar unter Wasseraufnahme eine neue Säure, analog dem Uebergang von Isatin in Isatinsäure, gebildet wird. Beim Ansäuern mit Salzsäure färben sich diese alkalischen Lösungen gelb und erhitzt man dieselben sodann, so nehmen sie wieder die dunkelrothe Farbe der Indindisulfosäure an. Trotzdem aus dem Verhalten der Salze hervorzugehen scheint, dass der Säure die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$, d. i. Indindisulfosäure + 1 Mol. Wasser, zukommt, glauben die Entdecker derselben, G. u. A. SCHLIEPER (142), sie dennoch wegen ihrer physikalischen Eigenschaften, namentlich der Färbung, als Sulfosäure des Indins auffassen zu sollen.

Indindisulfosaures Kalium, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2 + 6H_2O$, wird durch Oxydation der Lösung des hydrindindisulfosauren Kaliums an der Luft oder durch rothes Blutlaugensalz als carminrother, voluminöser Niederschlag erhalten, der in kalihaltigen Lösungen vollkommen unlöslich ist. Versetzt man dagegen eine heisse Lösung von Indindisulfosäure mit einem Ueberschuss irgend eines Kaliumsalzes, z. B. Chlorkalium, so krystallisirt das indindisulfosaure Kalium beim Erkalten in metallisch glänzenden, verfilzten Nadeln. In etwa 8—10 Thln. Wasser mit blutrother Farbe löslich. Verliert bei 100° 5 Mol. Wasser.

Indindisulfosaures Baryum, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, wird durch Oxydation von hydrindindisulfosaurem Baryum mit Salpetersäure als aus feinen Nadeln bestehendes Pulver vom Aussehen des Bleisuperoxyds erhalten, durch Oxydation des hydrindindisulfosauren Baryums

in Gegenwart von Ammoniak an der Luft als feinkrystallinisches, carminfarbenes Pulver. Unlöslich in barythaltigen Lösungen, ziemlich löslich in reinem Wasser. Verliert bei 100° 2 Mol. Wasser.

Indindisulfosaures Silber, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Ag)_2 + H_2O$, wird beim Vermischen von Indindisulfosäure mit überschüssigem salpetersaurem Silber in Form kleiner, braunrother Nadeln gefällt (142).

Hydrindindisulfosäure, $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2$, bildet nach dem Eindampfen ihrer Lösungen eine strahlig krystallinische Masse, welche sich an der Luft etwas röthlich färbt, in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, in Aether unlöslich ist.

Das Ammoniaksalz der Säure entsteht beim Kochen von isatinsulfosaurem Ammoniak mit überschüssigem Schwefelammonium. Wird das überschüssige Ammoniak unter Luftabschluss verjagt, so kann die Lösung von hydrindindisulfosaurem Ammoniak zur Krystallisation eingedampft werden, ohne dass sich indindisulfosaures Salz (s. oben) bildet. Man erhält das Ammoniaksalz als farbloses krystallinisches Pulver. Wird die Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt, so fällt das

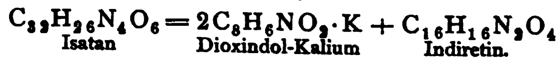
Hydrindindisulfosaure Baryum, $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3)_2Ba + 4H_2O$, als krystallinischer, in Chlorbaryumlösungen fast unlöslicher Niederschlag. Bildet nach dem Trocknen ein aus glänzenden, weissen Schüppchen bestehendes Krystallpulver (142).

Leukindindisulfosäure, $C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$, bleibt beim Eindampfen ihrer Lösungen als weisse, krystallinische Masse, welche in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich ist.

Man erhält das Baryumsalz dieser Säure, wenn man die mit Schwefelammonium behandelten Lösungen der Isatinsulfosäure (s. oben unter Hydrindindisulfosäure) mit Barytwasser bis zur Verjagung des Ammoniaks kocht, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung eindampft. Dabei bildet sich die Leukindindisulfosäure aus der Hydrindindisulfosäure wahrscheinlich durch Wasseraufnahme: $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 + 2H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. Das Baryumsalz, $C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3)_2Ba + 5H_2O$, bildet harte, farblose, glänzende Krystalle.

Die Leukindindisulfosäure wird weder in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft, noch durch Oxydationsmittel wie die Hydrindindisulfosäure in Indindisulfosäure übergeführt. Die Lösung des leukindindisulfosauren Baryums liefert erst bei vollständigem Eintrocknen mit Salpetersäure indindisulfosaures Baryum (142).

Isatan, $C_{32}H_{26}N_4O_6$, bildet sich zuweilen beim Kochen von Disulfisatyd mit saurem schwefligsaurem Ammoniak (139), sowie bei der Reduction von Isatin mit Natriumamalgam in mit verdünnter Schwefelsäure stets sauer gehaltener Lösung. Es krystallisirt aus Aether oder absolutem Alkohol in kleinen, farblosen, in Wasser unlöslichen Würfeln (141). Es zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von Isatin und Indin (139). Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxydammoniak einen weissen Niederschlag von Isatansilber, $C_{32}H_{22}Ag_4N_4O_6$. Wird Isatan mit alkoholischem Kali auf 120° erhitzt, so bildet sich neben Dioxindolkalium Indiretin:



$$\underset{\text{Isatan}}{C_{32}H_{26}N_4O_6} = \underset{\text{Dioxindol-Kalium}}{2C_8H_6NO_2 \cdot K} + \underset{\text{Indiretin.}}{C_{16}H_{16}N_2O_4}$$

Indiretin, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, wird bei der oben erwähnten Zersetzung von Isatan mit alkoholischem Kali aus der gebildeten Lösung durch Salzsäure gefällt. Es bildet sich auch, wenn man Isatin mit Zinn und Salzsäure kocht. Man erhält es als ein allmählich zu prismatischen Krystallnadeln erstarrendes Harz, welches sich leicht in Alkohol, Aether und Kali löst und aus der kalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt wird (141).

Indiretinsilber, $C_{16}H_{14}Ag_2N_2O_4$, scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Indiretin mit salpetersaurem Silberoxydammoniak in gelben Schuppen aus (141).

Erhitzt man Isatin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·4, so entsteht bei 100° Isatyd und bei 140° bilden sich drei Körper, nämlich

Isaton, $C_{32}H_{24}N_4O_3$ — ein aus Alkohol in gelblichweissen Nadeln krystallisirender Körper —

Isatopurpurin, $C_{32}H_{28}N_4O_3$ — aus Eisessig in Nadeln krystallisirend, welche feucht dunkelroth, in trocknem Zustand violettroth aussehen — und

Isatochlorin, $C_{32}H_{24}N_4O_5$, ein grüner, in Alkohol, Aether und Essigsäure unlöslicher Körper (143).

Isatin liefert mit Thiophen (144), Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären aromatischen Aminen Condensationsprodukte (53).

Indophenin, $(C_{12}H_7NOS)_x$, ist das Produkt der Condensation zwischen Isatin und Thiophen unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Darstellung. Eine einprocentige Lösung von Thiophen in reinem Benzol wird bei einer Temperatur von 0—5° mit einer Auflösung von überschüssigem Isatin in 20—30 Thln. 65 grädiger Schwefelsäure zwei Minuten kräftig durchgeschüttelt. Die erhaltene blaue Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und wiederholt noch feucht 6—8 mal zuerst mit 50 procentiger Essigsäure, dann 3—4 mal mit Eisessig ausgekocht, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich bei 30° getrocknet.

Der Process der Bildung des Indophenins kann durch die Formel $C_8H_5NO_2 + C_4H_4S - H_2O = C_{12}H_7NOS$ ausgedrückt werden. Indessen scheint das Indophenin seinem ganzen Verhalten nach eine hochmolekulare Verbindung zu sein, so dass die gegebene Formel wahrscheinlich verdoppelt oder vervielfacht werden muss (145).

Das Indophenin bildet ein blaues, dem Indigblau gleichendes Pulver, welches beim Reiben Kupferglanz zeigt. In Wasser und in Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer löslich mit intensiv blauer Farbe. Es ist leicht löslich in conc. Schwefelsäure. Aus dieser Lösung wird es durch Alkohol und Wasser in blauen Flocken abgeschieden. In Phenol ist es leicht löslich und kann daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure, alkoholische Kalilösung und Zinkstaub lösen die Substanz zu farblosen Flüssigkeiten auf, aus denen sich bei Luftzutritt der Farbstoff unverändert wieder abscheidet (53).

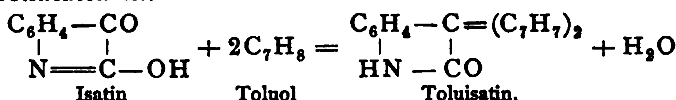
Auf der Entstehung von Indophenin und analogen Farbstoffen beruht die bereits oben erwähnte Reaction, welche Isatin und ihm nahe stehende Körper zeigen, beim Zusammenbringen mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure tief blau gefärbte Lösungen zu bilden.

Monobromindophenin, $(C_{12}H_6BrNOS)_x$, wird, wie das Indophenin aus Bromisatin erhalten und gleicht dem Indophenin vollständig (53), (146).

Dibromindophenin, $(C_{12}H_5Br_2NOS)_x$, bildet sich wie die vorhergehenden Körper aur Dibromisatin (145).

Toluisatin, $C_{22}H_{19}NO = \begin{matrix} C_6H_4 - C = (C_7H_7)_2 \\ | \quad\quad | \\ HN - CO \end{matrix}$. Während reines Benzol sich mit Isatin unter der Einwirkung von conc. Schwefelsäure weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch in der Wärme zu condensiren scheint, wirken reines Toluol und Isatin beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure leicht unter Bildung eines Condensationsproduktes auf einander ein. Wie aus der Entstehung und dem Verhalten des äthylirten Toluisatins (s. unten) hervorgeht, findet bei diesem Prozess ein Uebergang der Lactimbindung des Isatin in die Lactambindung

statt, so dass das Toluisatin nicht als Derivat des Isatins, sondern des Pseudoisatins zu betrachten ist:



Man darf wohl der Analogie nach annehmen, dass auch die unten zu beschreibenden Condensationsprodukte des Isatins mit anderen Körpern, welche in ähnlicher Weise wie das Toluisatin entstehen, ebenfalls als Abkömmlinge des Pseudoisatins aufzufassen sind. Das Toluisatin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 200—201°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. In schmelzendem Kaliumhydroxyd löst es sich auf, wird aber beim Behandeln der Schmelze mit Wasser wieder unverändert abgeschieden. Bei längerem Schmelzen und hoher Temperatur findet eine tiefer greifende Umwandlung statt (145).

Auch mit anderen Kohlenwasserstoffen, wie Xylol, Naphtalin u. dergl. lässt sich das Isatin condensiren (53).

Acetyltoluisatin, $\begin{array}{l} C_6H_4-C:(C_7H_7)_2 \\ \quad | \qquad\; | \\ (C_2H_3O)N-\!\!-CO \end{array}$, bildet sich, wenn Toluisatin 2—3 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Der Körper ist in Anbetracht seiner grossen Beständigkeit offenbar ein Derivat des Pseudoisatins. Er krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 142—143°, welche bei längerem Kochen mit Alkalien unter Bildung von Toluisatin zersetzt werden. (145).

Aethyltoluisatin, $\begin{array}{l} C_6H_4-C:(C_7H_7)_2 \\ \quad | \qquad\; | \\ C_2H_5\cdot N-\!\!-CO \end{array}$, entsteht, wenn man Toluisatin mit 1 Mol. Natriumäthylat und Jodäthyl 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, sowie bei der Condensation von Aethylpseudoisatin, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \quad | \qquad | \\ C_2H_5\cdot N-\!\!-CO \end{array}$, und Toluol durch conc. Schwefelsäure. Letztere Reaction, sowie die Beständigkeit der Verbindung — sie wird weder durch Kochen mit alkoholischem Kali, noch durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zersetzt — sprechen dafür, dass das Toluisatin als Derivat des Pseudoisatins aufzufassen ist.

Das Aethyltoluisatin krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in Blättchen vom Schmp. 108° (145).

Tolubromisatin, $C_{22}H_{18}BrNO$. Wie das Toluisatin aus Bromisatin und Toluol dargestellt. — Farblose Nadeln vom Schmp. 235°. Bildet ein Aethylderivat, das bei 156° schmilzt, in Nadeln krystallisirt und schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt wird (145).

Phenolisatin, $C_{20}H_{15}NO_3 = \begin{array}{l} C_6H_4-C:(C_6H_4OH)_2 \\ \quad | \qquad\; | \\ HN-CO \end{array}$, entsteht, wenn eine Lösung von Isatin in überschüssigem Phenol mit conc. Schwefelsäure versetzt wird. — Nadeln vom Schmp. 220°; leicht löslich in Aether, schwer in Benzol und Chloroform; in Wasser so gut wie unlöslich. In Alkalien löst sich der Körper leicht und wird von Säuren wieder gefällt. Bei der Oxydation desselben mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung wird wahrscheinlich Amidobenzaurin gebildet (145).

Monoacetylphenolisatin, $C_{22}H_{17}NO_4$. Durch Kochen von Phenolisatin

mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten. — Farblose Nadeln vom Schmp. 185° (145).

Anisolisatin, $C_{22}H_{19}NO_3$, erhält man bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Anisol und Isatin. — Farblose Nadeln. Schmp. 65°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Alkalien (145).

Dimethylanilinisatin, $C_{24}H_{25}N_3O = \begin{matrix} C_6H_4 - C:\left(C_6H_4N{CH_3 \atop CH_3}\right)_2 \\ | \quad\quad | \\ HN - CO \end{matrix}$. Isatin wird mit einem Ueberschuss von Dimethylanilin und Chlorzink 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen vom Schmp. 234°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird es durch Alkalien wieder unverändert gefällt. Bei der Oxydation in saurer Lösung mit Braunstein, Mennige, Chloramil u. s. w. entsteht ein blaugrüner Farbstoff, wahrscheinlich Orthoamidobittermandelölgrün, $\begin{matrix} C \begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown \left(C_6H_4N{CH_3 \atop CH_3}\right)_2 \end{matrix} \\ | \\ OH \end{matrix}$ (145).

Paramethylisatin, $C_9H_7NO_2 = CH_3\langle C_6H_3 \rangle {-CO \atop -N} \gg C—OH$. Von P. J. Meyer (149) entdeckt.

Darstellung. 1 Mol. Dichloressigsäure wird mit 4 Mol. p-Toluidin, am besten bei 100°, so lange erhitzt, bis die Mischung unter Tiefrothwerden erstarrt und das Produkt zur Entfernung des salzsauren Toluidins mit heissem Wasser ausgelaugt. Löst man den bleibenden, in der Kälte festen Rückstand in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol, so erhält man nach dem Erkalten weisse Nädelchen von p-Tolylamido-p-Methyloxindol, $C_{16}H_{16}N_2O$ (s. pag. 267), welche, wenn man diesen Körper isoliren will, wegen Veränderlichkeit an der Luft möglichst schnell abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet

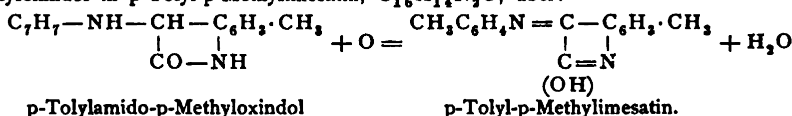
---

149) P. J. Meyer, Ber. 16, pag. 924, 2261. 150) Duisberg, Ber. 18, pag. 190. 151) Panaotovic, Journ. f. prakt. Chem. 33, pag. 57. 152) Hegel, Ann. 232, pag. 214. 153) Schunck, Jahresber. 1858, pag. 467; Schunck, Ber. 12, pag. 1220; Schunck u. Römer, Ber. 12, pag. 2311. 154) Forrer, Ber. 17, pag. 975. 155) Baeyer, Ber. 12, pag. 1309. 156) v. Sommaruga, Ann. 195, pag. 302. 157) Gmelin-List-Kraut, Organ. Chem., Aufl. IV, Bd. 6, pag. 410. 158) Méhu, Wagner's Jahresber. d. chem. Technologie 1873, pag. 762; Chevreul (157). 158a) Runge, Reichenbach (157); Méhu, Jahresber. 1872, pag. 682. 159) Stokvis, Jahresber. 1868, pag. 789. 160) de Aguiar u. Bayer, Ann. 157, pag. 366. 161) Jacobsen, Jahresber. 1872, pag. 682. 162) Wartha, Ber. 4, pag. 334. 162a) Vergl. Crum (157). 163) Böttinger, Ber. 10, pag. 269. 164) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 189. 165) Margary, Ber. 16, pag. 2929. 165a) Bellucci, Jahresber. 1881, pag. 160. 166) Schwartz, Jahresber. 1863, pag. 557. 167) Bad. Anilin- u. Sodafabr., Patent, Ber. 18, pag. 470. 168) Gmelin-List-Kraut, Handb. d. org. Chem., Aufl. IV, Bd. 6, pag. 461. 169) Das., pag. 427. 170) W. Löw, Ber. 18, pag. 950. 171) Einhorn u. Hess, Ber. 17, pag. 2015. 172) Widman, Ber. 19, pag. 261. 173) Liebermann, Ber. 19, pag. 351. 174) Gmelin-List-Kraut, Handb., Aufl. IV, Bd. 6, pag. 458. 175) Baeyer, Ber. 12, pag. 1600. 176) Baumann u. Tiemann, Ber. 13, pag. 408. 177) Farbwerke zu Höchst, Patent, Jahresber. 1883, pag. 1817. 178) H. Müller, Patent, Ber. 18, pag. 8, 680. 179) Gnehm, Ber. 17, pag. 752. 180) Krüss u. Oeconomides, Ber. 16, pag. 2051. 181) P. Meyer, Patent, Ber. 16, pag. 2943. 182) Ulrich, Ber. 18, pag. 2571. 183) H. Schiff, Ann. 218, pag. 192. 184) Kopp, Geschichte d. Chemie, Bd. 4, pag. 400; Gmelin-List-Kraut, Handb., Aufl. IV, Bd. 6, pag. 407. 185) Vergl. Schunck, Wagner's Jahresber. 1879, pag. 993. 186) Berzelius' Lehrb., Bd. 3, pag. 685, entn. aus Gmelin-List-Kraut, Handb., Aufl. IV, Bd. 6, pag. 417. 187) Bolley u. Crinsoz, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 573. 188) Ullgren, Ann. 136, pag. 96.

werden müssen. Man kann sodann zur völligen Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, wobei jedoch Eindampfen vermieden werden muss. Das p-Tolylamido-p-Methyloxindol bildet sich nach der Gleichung:



Lässt man die alkoholische Lösung von p-Tolylamido-p-Methyloxindol durch Stehen an der Luft oxydiren oder leitet man zur Beschleunigung des Vorgangs Luft durch dieselbe, oder aber behandelt man dieselbe mit schwachen Oxydationsmitteln, so geht das p-Tolylamido-p-Methyloxindol in p-Tolyl-p-Methylimesatin, $C_{16}H_{14}N_2O$, über:

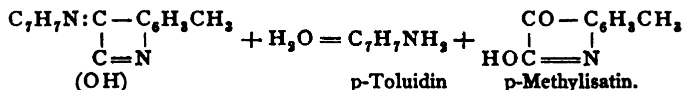


Für die Gewinnung des p-Tolyl-p-Methylimesatins ist eine vorherige Reinigung des p-Tolylamido-p-Methyloxindols nicht nothwendig.

Das p-Tolyl-p-Methylimesatin erhält man durch Krystallisation aus Alkohol in prächtigen, goldgelben Nadeln und Blättchen. Die Ausbeute beträgt bis zu 70%.

Concentrirte Salzsäure führt das p-Tolyl-p-Methylimesatin bereits bei gewöhnlicher Temperatur in p-Methylisatin über. Dieselbe Umwandlung kann durch verdünnte Salzsäure in der Wärme, sowie durch Kochen mit Natronlauge und Versetzen der Lösung mit Salzsäure bewirkt werden. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da er die Löslichkeit des Methylisatins erhöht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol kann das p-Methylisatin vollständig gereinigt werden.

Der Uebergang des p-Tolyl-p-Methylimesatins in p-Methylisatin findet gemäss folgender Gleichung statt:



Für die Darstellung kann statt der Dichloressigsäure auch Dibromessigsäure verwandt werden. Statt der Dichloressigsäure selbst kann auch Dichloracetamid mit p-Toluidin (3 Mol.) zusammengeschmolzen werden. Geschieht dieses, so entzieht Wasser der Schmelze neben salzsaurem Toluidin Chlorammonium. Auch kann man, anstatt die Dichloressigsäure mit p-Toluidin zu schmelzen, eine wässrige oder alkoholische Lösung der Säure mit der berechneten Menge p-Toluidin digeriren und das beim Erkalten, resp. bei der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende zähflüssige Oel als Ausgangsmaterial benutzen. Das Arbeiten in alkoholischer Lösung nimmt etwas mehr Zeit in Anspruch, liefert aber im Allgemeinen von vorneherein reinere Produkte (149, 150).*)

---

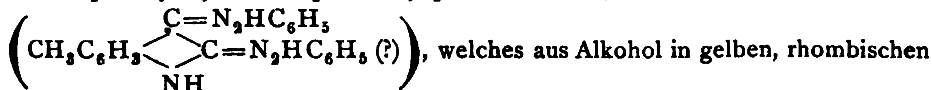
*) Nach einem von P. MEYER genommenen Patent (Ber. 16, pag. 2942) ist die Methode der Einwirkung von primären aromatischen Basen auf Dichloressigsäure oder deren Amid, welche oben speciell für die Gewinnung des p-Methylisatins gegeben wurde, einer allgemeineren Anwendung zur Darstellung von Isatin und Homologen desselben fähig. Nach einem weiteren Patent von FR. BAYER & Co. in Elberfeld (Ber. 17, pag. 367, Patente) können für die Darstellung nicht nur Dichloressigsäure und deren Amide, sondern auch deren Aldehyd, sowie dihalogenisirtes Aceton zur Verwendung kommen. Die Einwirkung auf die Amine kann entweder durch anhaltendes Kochen der Lösungen oder durch direktes Zusammenschmelzen bewirkt werden. Letztere Reaction giebt indess bei den reactionsfähigeren Aminen, wie Anilin u. s. w., viel harzige Produkte. Um die Ausbeute zu erhöhen, unterwirft man das Einwirkungsprodukt der Oxydation, welche schon durch Einleiten von Luft in die Lösung desselben bewirkt werden kann; das Imesatin scheidet sich in Krystallen aus und wird weiter verarbeitet. Anstatt der genannten Derivate der dihalogenisirten Essigsäuren lassen sich auch ihre Alkalisalze und ihre Aether als Ausgangsmaterial anwenden. Statt 4 sind dann nur 3 Mol. Amin erforderlich.

Das p-Methylisatin krystallisirt aus Alkohol und aus Salzsäure in schönen, tiefrothen, durchsichtigen, dem Chromsäureanhydrid ähnlichen Krystallen, aus Wasser in glänzenden, rothen Blättchen. Es schmilzt bei 187°, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in heisser Salzsäure und in Alkohol. In Alkalien löst es sich mit tiefvioletter Farbe, die beim Stehen oder beim Erwärmen in Folge Bildung von methylisatinsaurem Salz, $CH_3C_6H_3(NH_2)COCOOK$, in Gelb übergeht. Aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure wieder p-Methylisatin aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit tiefrother Farbe; aus dieser Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt. Verhält sich gegen Hydroxylamin und Ammoniakbasen dem Isatin analog. Bei der Einwirkung von p-Toluidin wird p-Tolyl-p-Methylimesatin regenerirt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure bildet beim Versetzen mit thiophenhaltigem Benzol ein Indophenin, das nach dem Trocknen ein indigblaues Pulver bildet. Dasselbe nimmt beim Reiben Kupferglanz an, löst sich wenig mit violetter Farbe in Wasser, mit tiefblauer Farbe in Alkohol und in Eisessig, ist leicht in concentrirter Schwefelsäure und in Phenol löslich. Behandelt man das Indophenin mit Zink und Salzsäure, so erhält man eine hellgrüne Küpe, die beim Stehen an der Luft wieder tiefblau wird und nach dem Einengen unverändertes p-Methylindophenin hinterlässt (149).

Acetyl-p-Methylpseudoisatin, $C_6H_3(CH_3)\begin{smallmatrix}-CO\\-N(C_2H_3O)\end{smallmatrix}\!\!>\!CO$, bildet sich bei dreistündigem Kochen von 2 Grm. p-Methylisatin mit 5 Grm. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler und wird auch erhalten, wenn Acetyl-p-Tolyl-p-Methylpseudoimesatin mit kalter, concentrirter Salzsäure behandelt wird. — Dasselbe krystallisirt aus Benzol in citronengelben Nadeln vom Schmp. 172°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure färbt sich der Körper roth. In kalter Natronlauge und heissem Natriumcarbonat löst er sich leicht auf unter Bildung des acetylisatinsauren Salzes, dessen Lösung beim Ansäuren einen farblosen Niederschlag, aus freier Acetylmethylisatinsäure, $CH_3C_6H_4[NH(C_2H_3O)]COCOOH$, bestehend, fallen lässt. Kocht man diese Säure mit Eisessig, so wird Acetylmethylpseudoisatin regenerirt. Behandelt man das Acetylmethylpseudoisatin mit verdünntem Alkohol, so bildet sich der Aethylester der Acetyl-p-Methylisatinsäure (150).

Unter der Wirkung von absolut-alkoholischem Ammoniak entsteht unter Aufnahme eines Moleküls Ammoniak ein Körper $C_{11}H_{12}N_2O_3\left(C_6H_3(CH_3)\begin{smallmatrix}COCONH_2\\NHC_2H_3O\end{smallmatrix}?\right)$, welcher durch Krystallisation aus Alkohol in gelben, rhombischen Säulen vom Schmp. 141° erhalten wird. Phenylhydrazin liefert mit Acetyl-p-Methylpseudoisatin

Diphenylhydrazin-p-Methylpseudoisatin,



$\left(CH_3C_6H_3\begin{smallmatrix}C=N_2HC_6H_5\\ \\NH\end{smallmatrix}\!>\!C=N_2HC_6H_5\ (?)\right)$, welches aus Alkohol in gelben, rhombischen Säulen (Schmp. 255° unter Zersetzung) krystallisirt (151).

Methyl-p-Methylpseudoisatin (Methylpseudo-p-tolisatin), $C_{10}H_9NO_2$ $= CH_3C_6H_3\begin{smallmatrix}-CO\\-NCH_3\end{smallmatrix}\!\!>\!CO$, entsteht beim Behandeln der 3ν-Dimethyl-α-Indolcarbonsäure mit unterchlorigsaurem Natrium und Kochen der so entstehenden, bei 135° schmelzenden Chlorverbindung mit Wasser. — Krystallisirt aus Wasser in rothen Nadeln vom Schmp. 148° (152).

Aethyl-p-Methylpseudoisatin (Aethylpseudo-p-tolisatin), $C_{11}H_{11}NO_2$ $= CH_3C_6H_3{<}^{-CO}_{-N(C_2H_5)}{>}CO$, entsteht beim Digeriren von Aethyl-p-Tolyl-p-Methylpseudoimesatin (s. unten) mit kalter concentrirter Salzsäure (150), sowie wenn ν-Aethyl-3-Methyl-α-Indolcarbonsäure in schwach alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt und das entstehende Produkt mit Wasser gekocht wird (152). Diese letztere Bildung, sowie das Verhalten des Körpers lassen es nicht zweifelhaft erscheinen, dass er ein Abkömmling des Pseudoisatins und nicht des Isatins ist. Er krystallisirt in blutrothen Nadeln vom Schmp. 109—110°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn und heissem Wasser schwerer löslich. In heissem Natriumcarbonat und kalter Natronlauge löst er sich mit hellgelber Farbe, indem offenbar ein Salz der Aethylmethylisatinsäure gebildet wird; aus dieser Lösung wird er auf Zusatz von Säuren regenerirt. Durch heisse, concentrirte Salzsäure wird er nicht verändert. Mit Theerbenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert er ein Indophenin. Durch Schwefelammonium wird er entfärbt; beim nachherigen Stehen an der Luft scheidet sich nicht wie bei Aethylisatin ein indigoartiger Farbstoff, sondern wie bei Aethylpseudoisatin ein in gelben Nadeln krystallisirendes Produkt aus. Auch bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub entsteht kein indigoartiger Körper (150).

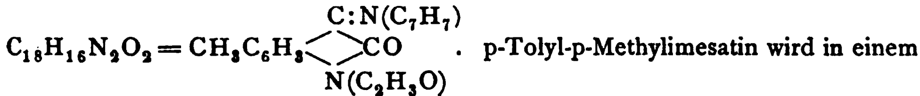
p-Methylisatoxim, $C_9H_8N_2O_2 = CH_3C_6H_3{<}^{C:NOH}_{N}{>}C{-}OH$, entsteht bei der Behandlung von 1 Mol. p-Methylisatin mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und ½ Mol. Soda in alkoholischer Lösung. — Krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, gelben Prismen, ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich. In Kalilauge unzersetzt mit gelber Farbe löslich. Schmp. 225—226° (149).

Phenyl-p-Methylimesatin (p-Methylisatinphenylimid), $C_{13}H_{12}N_2O$ $= CH_3C_6H_3{<}^{C:NC_6H_5}_{N}{>}COH$. p-Methylisatin wird mit Anilin in heisser absolut-alkoholischer Lösung behandelt. — Dicke, gelbrothe Tafeln oder Prismen vom Schmp. 239—240°. Gleicht in seinen Eigenschaften vollständig dem

p-Tolyl-p-Methylimesatin (p-Methylisatin-p-Tolylimid), $C_{16}H_{14}N_2O$ $= CH_3C_6H_3{<}^{C:N(C_7H_7)}_{N}{>}COH$. Die Darstellung dieses Körpers aus Dichloressigsäure u. s. w. und p-Toluidin ist bereits oben (s. unter p-Methylisatin) besprochen. Er bildet sich auch, wenn p-Methylisatin mit p-Toluidin in absolut-alkoholischer Lösung behandelt wird. Er krystallisirt in prächtigen, goldgelben Nadeln und Blättchen vom Schmp. 259°, ist nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Er liefert mit concentrirter Natronlauge ein durch Wasser zersetzbares, in rothen Prismen krystallisirendes Salz. Durch längeres Erhitzen mit Natronlauge geht er unter Toluidinabspaltung in methylisatinsaures Salz über. Concentrirte Salzsäure verwandelt ihn in der Kälte, verdünnte beim Erwärmen in p-Methylisatin. Alkoholisches Ammoniak zersetzt ihn bei 100° unter Toluidinabspaltung (s. unten); Reductionsmittel verwandeln ihn in die Reductionsprodukte des p-Methylisatins. Behandelt man den Körper mit Phosphorpentachlorid und unterwirft das so entstehende Produkt der Reduction, so erhält man Farbstoffe, welche von den Produkten der Einwirkung der gleichen Agentien auf p-Methylisatin verschieden sind (149).

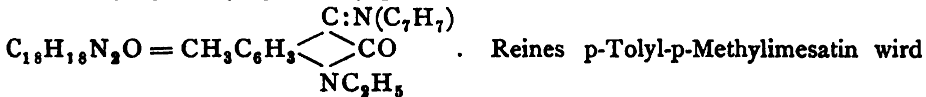
Die leichte Bildung des p-Tolyl-p-Methylimesatins aus p-Methylisatin und p-Toluidin, sowie sein Verhalten machen es wahrscheinlich, dass dasselbe die lactimartige Bindung des Isatins besitzt (149). Dieselbe geht indessen ausserordentlich leicht in eine lactamartige über, denn sowohl das durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid darstellbare Acetylderivat, als auch das durch Kochen mit Natriumalkoholat und Bromäthyl gebildete äthylirte p-Tolyl-p-Methylimesatin sind nachweislich Abkömmlinge des Pseudoisatins (150).

Acetyl-p-Tolyl-p-Methylpseudoimesatin,



$C_{18}H_{16}N_2O_2 = CH_3C_6H_3\langle C{:}N(C_7H_7) \cdot CO \cdot N(C_2H_3O)\rangle$. p-Tolyl-p-Methylimesatin wird in einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. — Hochrothe, stark glänzende Nädelchen. Schmp. 121—122°. In Alkalien unlöslich. In Wasser nicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Concentrirte Salzsäure wandelt den Körper leicht in Acetyl-p-Methylpseudoisatin (s. oben) um (150).

Aethyl-p-Tolyl-p-Methylpseudoimesatin,



$C_{18}H_{18}N_2O = CH_3C_6H_3\langle C{:}N(C_7H_7) \cdot CO \cdot NC_2H_5\rangle$. Reines p-Tolyl-p-Methylimesatin wird in absolut-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriumäthylat und Bromäthyl 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. — Grosse, orangerothe Prismen. Schmp. 151—152°. Wird von Alkalien und Alkalicarbonaten erst bei längerem Kochen verändert. Concentrirte Salzsäure führt den Körper leicht in Aethyl-p-Methylpseudoisatin über (150).

m-Brom-p-Tolyl-p-Methylimesatin, $C_8H_4(CH_3)NO{:}N(C_7H_6Br)$. Aus p-Methylisatin und m-Brom-p-Toluidin. — Schmp. 210° (149).

o-Tolyl-p-Methylimesatin, $C_8H_4(CH_3)NO{:}N(C_7H_7)$. Aus p-Methylisatin und o-Toluidin. — Schmp. 191° (149).

Diimido-p-Methylisatin (p-Methylimesatin oder p-Methylisatinimid), $C_{18}H_{16}N_4O_2 = (C_9H_7NO \cdot NH)_2$. Wird p-Tolyl-p-Methylimesatin mit alkoholischem Ammoniak 2—3 Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man einen aus heissem Alkohol in sehr feinen, seideweichen, fast farblosen Nadeln krystallisirenden Körper — $C_9H_7NO \cdot NC_7H_7 + NH_3 = C_9H_7NO \cdot NH + C_7H_7NH_2$.

Derselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, nicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem. Er wird weder durch Säuren noch durch Basen in p-Methylisatin übergeführt, verhält sich daher nicht dem Imesatin LAURENT's, sondern dem Diimidoisatin v. SOMMARUGA's (s. pag. 287) analog (149).

p-Methylisatin-Phenylhydrazin, $CH_3C_6H_3\langle C{:}N_2HC_6H_5 \cdot C(OH) \cdot N\rangle$. Aus p-Methylisatin und Phenylhydrazin. — Sublimirt unzersetzt bei 240° und schmilzt über 300° unter Zersetzung (151).

p-Methylisatosäure, $CH_3C_6H_3\langle CO \cdot NCOOH\rangle$ [Stellung der Subst. am Benzolkern: N(1), CH_3(4), CO(6)], entsteht aus p-Methylisatin wie die Isatosäure aus Isatin (s. pag. 289), wenn dasselbe mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt wird. — Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man sie in gelb gefärbten Krystallblättern, welche durch erneute Behandlung mit in Eisessig ge-

löster Chromsäure, wobei man schliesslich längere Zeit auf 90° erwärmt, ihre Färbung verlieren. Die p-Methylisatosäure ist schwer löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Aus Aceton krystallisirt sie in Form kleiner, rhombischer Säulen. Erhitzt man dieselbe, so zersetzt sie sich bei 245° plötzlich unter Vergrösserung ihres Volums, schmilzt jedoch erst über 300° unter Abspaltung von Kohlensäure. Sie ist beständiger als Isatosäure und verwandelt sich selbst bei längerem Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren nicht in Methylanthranilsäure; dagegen erleidet sie diese Umwandlung, wenn man sie mit Salzsäure vom spec. Gew. 1·2 am Rückflusskühler kocht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Methylisatosäure in Nitromethylisatosäure. Erwärmt man sie mit wässrigem Ammoniak vom spec. Gew. 0·895, so entsteht das Amid der Methylanthranilsäure, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)CONH_2$, unter der Einwirkung von Anilin das Anilid, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)CONHC_6H_5$, und von Phenylhydrazin das Phenylhydrazid derselben Säure, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)CON_2H_2C_6H_5$. Absoluter Methylalkohol führt die p-Methylisatosäure bei 180° in Methylanthranilsäuremethylester, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)COOCH_3$, über (151).

Nitro-p-Methylisatosäure, $CH_3C_6H_2(NO_2)\langle{}^{CO}_{NCOOH}\rangle$. Man lässt Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48 auf p-Methylisatosäure 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. — Krystallisirt aus Benzol in schwach gelb gefärbten, rhombischen Tafeln vom Schmp. 175°. Wird von Zinn und Salzsäure in Diamidometatoluylsäure übergeführt (151).

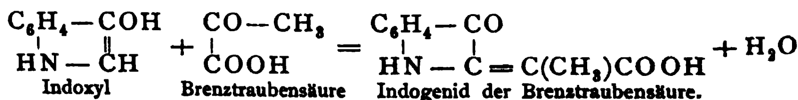
o-Methyl-Methylpseudoisatin (Methylpseudo-o-Tolisatin), $CH_3C_6H_3{<}^{-CO}_{-NCH_3}{>}CO = C_6H_3(CH_3){<}^{CO}_{NCH_3}{>}CO$, bildet sich, wenn man die schwach alkalische Lösung der 1 ν-Dimethyl-α-Indolcarbonsäure allmählich in eine Lösung von überschüssigem unterchlorigsaurem Alkali einträgt und den so entstehenden, aus Ligroïn in Blättchen krystallisirenden Körper (Schmp. 152°) längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler kocht. — Ziegelrothe Nadeln. Schmp. 157° (152).

Isatinsäure, o-Amidobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NH_2)COCOOH$, und Abkömmlinge (s. d. Art. Ketonsäuren).

Indogenide.

Indogenide nennt man nach Baeyer den zweiwerthigen Pseudoindoxylrest $\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ HN - C= \end{matrix}$, das Indogen, enthaltende Verbindungen, welche sich in der Weise von carbonylhaltigen Körpern, wie Aldehyden, Ketonen u. s. w., ableiten, dass das Indogen den Sauerstoff der CO-Gruppe dieser Körper ersetzt.

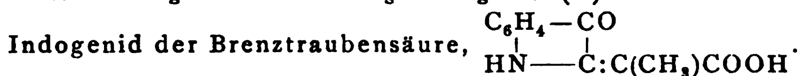
Man kann die Indogenide z. Th. erhalten, indem man die carbonylhaltigen Verbindungen mit einer wässrigen Lösung von Indoxyl zusammenbringt und mit Salzsäure versetzt. So lassen sich u. a. die Indogenide von p-Nitrobenzaldehyd, Terephtalaldehyd, Anthroxanaldehyd und Brenztraubensäure gewinnen. Bei diesen Processen findet eine Umlagerung des Indoxyls in Pseudoindoxyl, $\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ HN - CH_2 \end{matrix}$, statt, z. B.



$$\underset{\text{Indoxyl}}{\begin{matrix} C_6H_4-COH \\ | \quad\quad \| \\ HN-CH \end{matrix}} + \underset{\text{Brenztraubensäure}}{\begin{matrix} CO-CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}} = \underset{\text{Indogenid der Brenztraubensäure.}}{\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ HN-C=C(CH_3)COOH \end{matrix}} + H_2O$$

Bei anderen carbonylhaltigen Verbindungen muss man zur Darstellung ihrer Indogenide andere Wege einschlagen (s. z. B. Indogenid des Benzaldehyds).

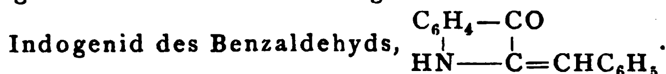
Säuert man eine mit etwas Aldehyd versetzte wässrige Lösung von Indoxyl mit Salzsäure an, so scheidet sich ein reichlicher, aus mikroskopischen, gelben Nädelchen bestehender Niederschlag ab, der äusserst unbeständig ist und sich schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Lösen in Alkohol unter Grünfärbung zersetzt. Säuren und Alkalien zerstören die Substanz ebenfalls, letztere unter Bildung von Indoxyl. Aehnlich wie Aldehyd verhält sich unter diesen Umständen auch Benzaldehyd; es bildet sich ein unbeständiger, gelber Körper. Man erhält also Verbindungen, welche nicht der — wie aus den folgenden Auseinandersetzungen hervorgehen wird — weit beständigeren Klasse der Indogenide angehören (20).



Indogenid der Brenztraubensäure, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ HN—C{:}C(CH_3)COOH \end{array}$.

Wird zu einer mit Brenztraubensäure vermischten wässrigen Lösung von Indoxyl concentrirte Salzsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und scheidet nach kurzer Zeit dunkelrothe Krystalle ab. Zur Reinigung wird durch die Lösung der Substanz in Ammoniak längere Zeit ein Luftstrom geleitet und eine geringe Menge von dabei gebildetem Indigo abfiltrirt. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet verdünnte Salzsäure das Indogenid in rothen Nadeln ab.

Schmp. 197°. Krystallisirt aus Aceton und aus Alkohol in dunkelrothen Krystallen. Starke Säure. Löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit braunrother, in Schwefelsäure mit blauer Farbe. Von Ammoniak und Zinkstaub wird der Körper reducirt unter Bildung einer farblosen Lösung, welche an der Luft gelb wird und auf Säurezusatz gelbe Flocken fallen lässt (20).



Indogenid des Benzaldehyds, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ HN—C=CHC_6H_5 \end{array}$.

Man erwärmt 10 Thle. Benzaldehyd mit 7 Thln. trockner Indoxylsäure auf 110°. Nachdem die bei 60° beginnende und bei 110° ihr Maximum erreichende Kohlensäureentwicklung beendet ist, steigert man die Temperatur auf 120°. Aus der krystallinisch gewordenen Schmelze entfernt man den Benzaldehyd durch Wasserdampf und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol und dann aus Aether unter Anwendung von Thierkohle um.

Orangegelbe, flache Nadeln vom Schmp. 175—176°. Leicht mit gelbrother Farbe in Alkohol, schwieriger in Aether löslich. Die ätherische Lösung zeigt eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure und in Schwefelsäure löst sich der Körper mit tiefrother Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. In wässrigen Alkalien unlöslich, löst er sich in alkoholischen mit grünblauer Farbe, wobei offenbar das Natriumsalz, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \quad | \quad\quad | \\ NaN—C=CHC_6H_5 \end{array}$, gebildet wird. Diese Lösung zeigt das Indigospectrum; ihre Färbung verschwindet auf Alkoholzusatz (20). Verhalten bei der Reduction (20).

Indogenid des p-Nitrobenzaldehyds, $C_{15}H_{10}N_2O_3$.

Eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von Indoxyl wird mit einer Lösung von p-Nitrobenzaldehyd in Eisessig versetzt, der entstehende rothe Niederschlag zur Entfernung des Aldehyds wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann aus Aceton umkrystallisirt.

Rothe Nädelchen vom Schmp. 273° (20).

Indirubin (Indigpurpurin), $C_{16}H_{10}N_2O_2$, bildet sich bei der Zersetzung des Indicans (s. Bd. IV, pag. 477) durch Säuren neben anderen Produkten (153). Es entsteht bei der Reduction von Isatinchlorid, sowie wenn man eine kochende Lösung von Pseudoisatin α-oxim (s. pag. 283) mit Schwefelammonium versetzt, und zwar in beiden Fällen neben Indigblau (s. dieses). Es entsteht ferner beim Versetzen einer Indoxyl und Isatin enthaltenden Lösung mit Soda (14).

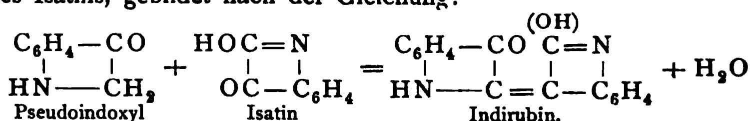
Darstellung. Die aus 1 Thl. Indoxylsäureester (s. pag. 269) erhaltene Indoxylsäure wird

durch kurzes Aufkochen mit 100 Thln. Wasser in eine Indoxyllösung verwandelt und diese direkt in eine Lösung von ¾ Thln. Isatin in der 200fachen Menge kochend heissen Wassers hineinfiltrirt. Wird sodann etwas Sodalösung zugesetzt, so scheidet sich der Farbstoff in feinen Nädelchen aus, welche abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Indoxylsäureesters (154).

Das Indirubin bildet nach dem Trocknen ein leichtes, braunrothes Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird und einen grünen Metallglanz annimmt. Es ist in Alkohol ziemlich leicht mit purpurvioletter Farbe löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. Es ist löslich auch in Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt aus letzterem in verzweigten Nadeln. Es ist leicht löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Seine Lösungen zeigen ein charakteristisches, von dem des Indigblaus verschiedenes Absorptionsspectrum. Das Indirubin verhält sich im Allgemeinen wie das isomere Indigblau, es ist sublimirbar und giebt eine Küpe, d. h. es geht beim Behandeln mit alkalischen Reductionsmitteln unter Wasserstoffaufnahme als Indirubinweiss farblos in Lösung und diese letztere lässt unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft den Farbstoff wieder unverändert fallen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Indirubin langsam mit grauschwarzer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure in Violett übergeht. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit scheidet Kochsalz dunkelviolette Flocken ab (8, 10, 154). Indirubin liefert bei der Oxydation Isatin.

Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub wird zunächst Indirubinweiss gebildet, das an der Luft in Berührung mit Alkalien sofort unter Rückbildung von Indirubin eine rothe Farbe annimmt. Bei weiterer Einwirkung des Reductionsmittels geht die durch Alkali hervorgebrachte Farbe durch Violett in Blau, dann wieder in Roth über und verschwindet schliesslich fast gänzlich. In dem Momente, wo die Flüssigkeit mit Alkali blau wird, findet sich in dem dadurch hervorgerufenen Niederschlage Indigo, dessen Bildung offenbar auf eine vorherige Spaltung des Indirubinmoleküls zurückzuführen ist. Auch Indol tritt bei der Reduction auf. Das Endprodukt der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Indirubin ist Indileucin (154).

Die Entstehung des Indirubins aus Indoxyl und Isatin berechtigt zu dem Schluss, dass das Indirubin als Indogenid zu betrachten ist und zwar als Indogenid des Isatins, gebildet nach der Gleichung:

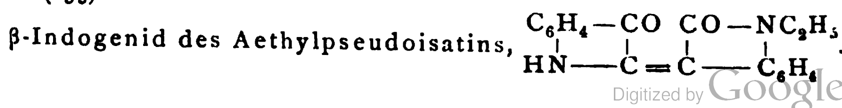


Dabei ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei der Bildung des Indirubins die Lactimbindung des Isatins in eine Lactambindung übergeht (20).

Bromindirubin, $C_{16}H_9BrN_2O_2$, entsteht wie das Indirubin aus Indoxyl und Bromisatin. — Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln (14).

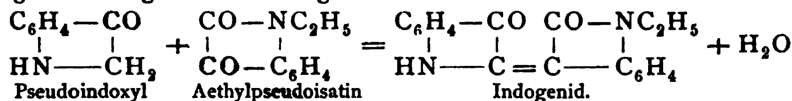
Dibromindirubin, $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. Bildung: Neben Dibromindigo beim Behandeln von Bromisatinchlorid mit in Eisessig gelöstem Jodwasserstoff (155), sowie bei der Einwirkung von Natronhydrat oder Soda auf ω-Dibrom-m-Brom-o-Amidoacetophenon oder ω-Dichlor-m-Brom-o-Amidoacetophenon (23). — Nadeln, in optischer und chemischer Beziehung dem Indirubin gleichend (155).

Dinitroindirubin, $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dinitroindigo durch Behandeln von Nitroisatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig. — In Alkohol mit ziegelrother Farbe löslich (155).



Bringt man Aethylpseudoisatin mit Indoxyl in heisser, wässriger Lösung zusammen und versetzt mit Salzsäure, so erhält man eine dem Indirubin sehr ähnliche Verbindung, welche sich nach vorheriger Violettfärbung der Flüssigkeit in braunrothen Nadeln abscheidet.

Das Indogenid krystallisirt aus Alkohol in Form kupferglänzender Nadeln vom Schmp. 197—198°, ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Chloroform. Die Lösung in Chloroform ist in concentrirtem Zustande roth, in verdünntem rosa und zeigt einen breiten Streifen in der Mitte des Spectrums. Der Körper giebt ein violettes Pulver und ist in gelbrothen Dämpfen flüchtig. Er liefert beim Behandeln mit Alkalien und Zinkstaub eine Küpe und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die beim Erhitzen in Folge der Bildung einer Sulfosäure in Violett umschlägt, verhält sich also ganz ähnlich dem Indirubin und dem Indigo. Was die Constitution der Körper betrifft, so ist in Anbetracht dessen, dass bei der Einwirkung von Reductionsmitteln, sowie von Hydroxylamin auf Aethylpseudoisatin, $\begin{matrix} C_6H_4 - {}^{\beta}CO \\ | \qquad\quad | \\ C_2H_5N - {}^{\alpha}CO \end{matrix}$, nur das β-Carbonyl angegriffen wird, der Schluss berechtigt, dass dasselbe Carbonyl auch bei der Bildung des Indogenides betheiligt ist:



Besitzt das Indirubin nicht mehr die Lactimbindung des Isatins, sondern eine Lactambindung, so würde das in Rede stehende Indogenid äthylirtes Indirubin sein [BAEYER (20)].

Indileucin, $C_{16}H_{12}N_2O$.

Darstellung. In ein gelinde kochendes Gemisch von 10 Grm. Indirubin und 150 Grm. Eisessig werden während einer Stunde 100 Grm. Zinkstaub eingetragen. Man setzt das Kochen noch 6 Stunden fort, indem man von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure und Zinkstaub hinzusetzt, so dass eine lebhafte Wasserstoffentwicklung unterhalten wird. Die sich abscheidende feste Masse wird nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit heissem Weingeist ausgezogen, den man mit etwas Salzsäure versetzt hat. Das Indileucin krystallisirt beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel gereinigt.

Farblose Nädelchen, welche beim Erwärmen oberhalb 220° anfangen, sich zu bräunen, dann zusammensintern und bei 260° vollständig zersetzt sind. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol schwer, etwas leichter in Aceton, ziemlich leicht in Eisessig löslich. Es löst sich beim Erwärmen mit Salzsäure spurenweise mit gelber Farbe, fällt aber beim Erkalten wieder aus. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser gefällt. Wenngleich in wässrigen Alkalien unlöslich, lässt die Lösung in alkoholischem Kali auf Wasserzusatz den Körper nicht wieder fallen. Die alkoholische und eisessigsaure Lösung wird durch Eisenchlorid gelbgrün gefärbt, welche Färbung nach einiger Zeit in Gelb übergeht. Die Eisessiglösung färbt sich mit salpetriger Säure tief orange und lässt dann auf Wasserzusatz blassrothe Flocken fallen, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol haben. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf ca. 200° erhält man eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 209—210° schmilzt und basische Eigenschaften besitzt (154).

Indileucinpikrat, $C_{16}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangefarbene Krystalle, welche sich beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Pikrinsäure und Indileucin abscheiden (154).

Triacetylindileucin, $C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$.

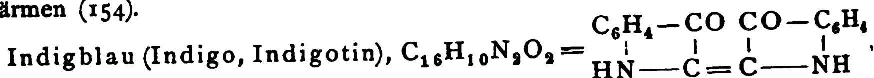
1 Thl. Indileucin lässt man mit 3 Thl. essigsaurem Natrium und 20 Thl. Essigsäureanhydrid 10 Tage unter häufigem Umschütteln stehen und erwärmt sodann auf 70—80°. Erhitzt man sogleich auf diese Temperatur, so erhält man ein Gemenge von verschiedenen Produkten. —

Krystallisirt aus Chloroform in intensiv gelb gefärbten, flachen Nädelchen vom Aussehen des Anthrachinons. Schmp. 277—278°. In Benzol wenig löslich (154).

Methylindileucin, $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$.

1 Grm. Indileucin wird mit 10 Grm. Alkohol und 2 Grm. einer 5$\frac{8}{8}$ Natrium enthaltenden alkoholischen Natronlösung und einem Ueberschuss von Jodmethyl $\frac{1}{4}$ Stunde auf 80—85° erwärmt.

Krystallisirt aus Alkohol in grossen, glasglänzenden Prismen, welche bei 191—192° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, löslich auch in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Alkoholisches Kali verseift den Körper beim Erwärmen (154).



Indigblau (Indigo, Indigotin), $C_{16}H_{10}N_2O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4-CO \quad CO-C_6H_4 \\ \;\;| \qquad\quad | \qquad | \qquad\quad | \\ HN——C=C——NH \end{array}$,

ist als Hauptbestandtheil des käuflichen Indigofarbstoffes (s. unten) schon seit langer Zeit bekannt. Die künstliche Darstellung des Indigblaus gelang zuerst Bayer und Emmerling (8), indem sie zeigten, dass sich dasselbe aus dem Isatin regeneriren lässt; die vollständige Synthese des Farbstoffs war im Grunde, nachdem Baeyer und Emmerling (28) aus o-Nitrozimmtsäure Indol erhalten hatten, durch Ueberführung des letzteren in Indigblau mit Hilfe von Ozon durch Nencki (45) bewirkt. Indessen erst die bewundernswerthen Arbeiten Baeyer's auf dem Gebiete der Indigogruppe bereicherten die Wissenschaft nicht nur durch eine Anzahl interessanter Synthesen des Indigblaus, sondern warfen auch Licht, wie auf die Natur einer grossen Reihe ihm nahestehender Körper, so auch auf diejenige des Farbstoffs selbst. Nach diesen Untersuchungen kommt dem Indigblau die Formel $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \quad CO-C_6H_4 \\ \;\;| \qquad\quad | \qquad | \qquad\quad | \\ HN——C=C——NH \end{array}$ zu; es ist also als α-Indogenid des Pseudoisatins, $\begin{array}{l} C_6H_4-{}_\beta CO \\ \;\;| \qquad\quad | \\ HN——{}^\alpha CO \end{array}$, resp. als Diindogen aufzufassen und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Indigo besitzt zwei Imidgruppen, wie aus der Existenz eines Diäthylindigos hervorgeht, welcher seiner Entstehung nach beide Aethyle an Stickstoff gebunden enthält.

2. Die Kohlenstoffe sind in ihm, in Anbetracht seiner Bildung aus Dinitrodiphenyldiacetylen, $(NO_2)C_6H_4-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4NO_2$ (s. pag. 272), in folgender Weise angeordnet: $C_6-C-C-C-C-C_6$.

3. Die Thatsache, dass er nur aus solchen Verbindungen entsteht, welche ein mit dem Benzolkern verbundenes und gleichzeitig mit Sauerstoff beladenes Kohlenstoffatom enthalten, spricht für das Vorhandensein des Sauerstoffs im Indigo in Form von CO-Gruppen, welche mit dem Benzolkern in direkter Verbindung stehen.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft des Indigos mit dem β-Indogenid des Isatins (Indirubin) und des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft, woraus man schliessen muss, dass auch der Indigo zur Klasse der Indogenide gehört.

Hierzu kommt, dass von v. SOMMARUGA (156) ausgeführte Bestimmungen der Dichte des Indigodampfes der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ entsprechende Zahlen geliefert haben.

Indigblau ist, wie bereits oben erwähnt, der wesentliche Bestandtheil des käufl. Indigofarbstoffes. Es bildet sich nach BAEYER und EMMERLING (8) neben Indirubin, wenn man Isatin, $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{-CO}{-N}}\!\!>C(OH)$, mit phosphorhaltigem Dreifachchlorphosphor behandelt, dem man zweckmässig das gleiche Gewicht Chloracetyl zusetzt. In gleicher Weise kann auch Dioxindol in Indigblau übergeführt werden. Besser stellt man aus dem Isatin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zunächst das Isatinchlorid, $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}}\!\!>CCl$, dar und behandelt dasselbe mit gelbem Phosphor in Phosphoroxychloridlösung oder in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure oder auch mit alkoholischem Schwefelammonium (9). Vortheilhafter bewirkt man die Reduction jedoch noch, indem man das Chlorid in Eisessig einträgt, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist oder durch Uebergiessen mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig (10) ($2C_8H_4ONCl + 4H = C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$). Aehnlich liefern auch die Aether des Isatins (19), sowie Pseudoisatin-α-oxim (20) unter dem Einfluss von Schwefelammonium Indigo.

Kleine Mengen entstehen nach NENCKI (45) beim Behandeln von in wenig Wasser suspendirtem Indol mit ozonhaltiger Luft, nach BAEYER (13) beim Schmelzen von o-Nitrozimmtsäuredibromid, $C_6H_4(NO_2)CHBrCHBrCOOH$, sowie beim Erwärmen dieser Säure in wässriger Lösung mit Natronlauge, kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Baryum; reichlichere Mengen entstehen, wenn man nach dem Kochen mit Basen etwas Traubenzucker zusetzt (13). Bei diesen letzten Processen bildet sich der Farbstoff aus Orthonitrophenylpropiolsäure [$C_6H_4(NO_2)CHBrCHBrCOOH$ (Orthonitrozimmtsäuredibromid) $= C_6H_4(NO_2)C{\equiv}CCOOH$ (o-Nitrophenylpropiolsäure) $+ 2HBr$], welche bei der Einwirkung von Basen in Gegenwart von Reductionsmitteln reichlich Indigo liefert [$2C_9H_5(NO_2)O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2O + 2CO_2$]. Erwärmt man z. B. eine verdünnte Lösung der o-Nitrophenylpropiolsäure in Alkalien, wie Natronlauge, Soda, Aetzbaryt, bis zum Kochen, so entsteht auf Zusatz eines Körnchens Trauben- oder Milchzucker zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung von Indigo in Form feiner, blauer Nädelchen von kupferrothem Glanze, deren Menge auf weiteren Zusatz von Zucker zunimmt, bei zu viel Zucker in Folge von Küpenbildung aber wieder abnimmt (13).

In geringer Menge beobachtet man das Auftreten von Indigblau beim Schmelzen von o-Nitrophenyloxyacrylsäure, beim Erwärmen derselben in Phenol- oder Eisessiglösung [$2C_9H_7NO_5 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2O$] (13) und beim Erhitzen von Indoin (14).

Indigblau bildet sich leicht und glatt bei der Oxydation von Indoxyl, so u. a. wenn seine alkalischen Lösungen der Luft ausgesetzt werden oder wenn man die sauren Lösungen mit Eisenchlorid behandelt (11, 12, 14):

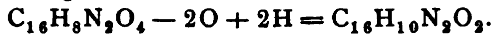


$$2C_8H_7NO + 2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Indoxyl liefernde Körper geben daher unter geeigneten Umständen gleichfalls Indigblau. So beobachteten BAUMANN und TIEMANN (12) seine Bildung beim Erhitzen von indoxylschwefelsaurem Kalium und beim Versetzen der Lösungen dieses Salzes mit Salzsäure bei Luftzutritt oder in Gegenwart von Eisenchlorid; BAEYER (14) beobachtete die Entstehung von Indigo beim Behandeln der Indoxylsäure mit sauren Oxydationsmitteln, sowie beim Stehen der verdünnten alkalischen

Lösungen dieser Säure an der Luft und beim schnellen Erhitzen des Indoxylsäureäthylesters. Aethylindoxyl und Aethylindoxylsäure geben beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisenchlorid gleichfalls Indigblau (14). Der Farbstoff bildet sich ferner, wenn eine mit o-Nitrophenylpropiolsäure versetzte Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlensaurem Natrium erwärmt wird (14). Aus den Nitrosaminen des Indoxyls und Aethylindoxyls entsteht er, wenn man dieselben mit Salzsäure erwärmt (16, 20), ferner aus Phenylazoindoxyl, wenn man dessen mit Zinkstaub entfärbte alkalische Lösung an der Luft stehen lässt (20).

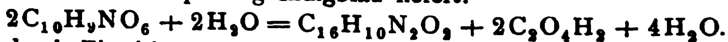
Nach BAEYER (15) geht das Diisatogen beim Befeuchten mit Schwefelammonium quantitativ in Indigo über:



$$C_{16}H_8N_2O_4 - 2O + 2H = C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Ebenso wie Schwefelammonium wirken andere Schwefelalkalien, Zinkstaub in Gegenwart von Alkali oder Essigsäure, Traubenzucker und Alkalien beim Erwärmen. Ja schon beim Kochen des Diisatogens mit Barytwasser bilden sich kleine Mengen des Farbstoffs, indem ein Theil der Substauz auf Kosten der anderen reducirt wird (15).

Versetzt man nach BAEYER und DREWSEN (17) eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)COH$, in Aceton bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und darauf mit verdünnter Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann grün und scheidet nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Indigblau ab. An Stelle des Acetons kann man sich auch der Brenztraubensäure bedienen; Aldehyd und Acetophenon liefern zwar auch Indigo, aber in geringerer Menge (17). Der Entstehung des Farbstoffs aus Nitrobenzaldehyd und Aceton geht die Bildung von o-Nitro-β-phenylmilchsäurcmethylketon vorauf [$C_6H_4(NO_2)COH + CH_3COCH_3 = C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COCH_3$], welches bei der Einwirkung von Alkalien, wahrscheinlich unter intermediärer Wasseraufnahme, Essigsäure abspaltet und Indigblau liefert [$2C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COCH_3 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$]. Das um 1 Mol. Wasser ärmere o-Nitrocinnamylmethylketon, $C_6H_4(NO_2)CH = CHCOCH_3$, liefert bei der Behandlung mit Alkalien keinen Indigo (17), wohl aber unter anderen Umständen. Löst man nämlich das in Rede stehende Keton in Alkohol und fügt alkoholisches Kali hinzu, wobei sich die Flüssigkeit gelbroth färbt, so erhält man eine Lösung, aus welcher Säuren einen amorphen, braunrothen Niederschlag fällen, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit, sowohl beim Kochen als auf Zusatz von Natronlauge Indigo fallen lässt (18). Bei der Einwirkung von Alkalien auf o-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Aldehyd entsteht zunächst ein Additionsprodukt von Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd und Aldehyd — $C_6H_4(NO_2)COH + 2CH_3COH = C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COH + CH_3COH$ — welches beim Behandeln mit Alkalien Indigo liefert. Aehnlich geht wohl auch der Bildung des Farbstoffs aus o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure diejenige eines Additionsproduktes, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COCOOH$, vorauf, das unter Wasseraufnahme und Oxalsäureabspaltung Indigblau liefert:



$$2C_{10}H_9NO_6 + 2H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2O_4H_2 + 4H_2O.$$

Die durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure im Sinne der Gleichung $C_6H_4(NO_2)COH + CH_3COCOOH = C_6H_4(NO_2)CH{=}CHCOCOOH + H_2O$ entstehende o-Nitrocinnamylameisensäure liefert beim Behandeln mit kohlensauren Alkalien oder kaustischen Alkalien gleichfalls Indigo, während, wie bereits oben erwähnt, das analog zusammengesetzte o-Nitrocinnamylmethylketon, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CHCOCH_3$,

unter denselben Umständen eine gleiche Umwandlung nicht erleidet, wohl weil die o-Nitrocinnamylameisensäure befähigt ist, unter Wasseraufnahme in den oben erwähnten Körper $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COCOOH$ überzugehen, der dann mit Alkalien Indigblau bildet, während das o-Nitrocinnamylmethylketon unter den gleichen Verhältnissen Wasser aufzunehmen nicht im Stande ist (17, 21).

Indigo bildet sich aus o-Nitrophenyl-β-Milchsäurelacton, $\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2)CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\qquad\quad O - CO \end{array}$, beim Kochen mit Wasser, Eisessig oder Essigsäure, sowie bei vorsichtiger trockner Destillation (22). Nach BAEYER und BLOEM (23) erhält man Indigo, wenn man in der Seitenkette einfach oder zweifach gebromtes o-Amidoacetophenon oder deren Acetylderivate mit Basen in Gegenwart von Luft behandelt (vergl. Dibromindigo). In gleicher Weise entsteht der Farbstoff nach GEVEKOHT (25), wenn Mono- oder Dibromorthonitroacetophenon, sowie Dichlororthonitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2)COCH_2Br$, $C_6H_4(NO_2)COCHBr_2$, $C_6H_4(NO_2)COCHCl_2$, mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt werden.*) Auch o-Nitrobenzoylaceton, $C_6H_4(NO_2)COCH_2COCH_3$, liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung Indigo neben einem basischen Körper (26). Ein Gemenge von indigoähnlichen Farbstoffen, welches wahrscheinlich aus Indigo und Benzylindigo besteht, erhält man durch Behandlung von Nitrosobenzyl-o-Amidoacetophenon, $C_6H_4(COCH_3)N(NO)C_7H_7$, mit concentrirter Schwefelsäure (24).

Darstellung aus dem Indigo des Handels. Das Indigblau kann von den meisten Verunreinigungen, welche es im käuflichen Indigo begleiten, durch successives Auskochen in fein gepulvertem Zustande mit verdünnter Essigsäure, Salzsäure, starker Kalilauge, Alkohol und Wasser befreit werden.

Zur weiteren Reinigung kann man folgendermaassen verfahren: Man bringt in ein verschliessbares Gefäss 3 Thle. Indigo, frisch bereitetes Kalkhydrat (aus 6 Thln. Kalk), 4 Thle. Eisenvitriol und 450 Thle. kochendes Wasser und schüttelt, nachdem man für Luftabschluss gesorgt hat, öfter um. Nach dem Absetzen zieht man die gelbe Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, ersetzt sie wiederholt durch heisses Wasser, zieht dieses nach öfterem Umschütteln wieder ab und versetzt sämmtliche Flüssigkeiten mit Salzsäure. Schüttelt man dieselben jetzt mit Luft, so wird Indigblau regenerirt. Man sammelt dasselbe auf dem Filter und wäscht es mit Wasser aus [BERZELIUS (157)]. Bei obigen Operationen bildet sich etwas Schwefelcalcium und es bleiben daher dem durch Salzsäure abgeschiedenen Indigo kleine Mengen Schwefel beigemengt, die man durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff entfernt [DUMAS (156)].

Besser noch ist das folgende Verfahren, bei welchem das Indigblau direkt in krystallisirtem Zustand ausfällt, während es nach dem zuletzt gegebenen amorph erhalten wird.

Man übergiesst 120 Grm. rohen Indigo und 120 Grm. Traubenzucker in einer ca. 450 Grm. fassenden Flasche mit heissem 75 proc. Weingeist und fügt 180 Grm. stärkster Natronlauge hinzu. Man füllt sodann unter Umschütteln die Flasche völlig mit Weingeist und lässt gut verstopft einige Stunden stehen, bis sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt hat. Hebert man jetzt die klare, schön gelbrothe Flüssigkeit in ein grösseres Gefäss ab und lässt sie lose bedeckt stehen, so wird sie allmählich blau und es scheidet sich der Indigo in krystallisirtem Zustande

*) EMMERLING und ENGLER (Ber. 3, pag. 885) wollten seiner Zeit durch Erhitzen eines flüssigen Nitrirungsproduktes des Acetophenons mit Zinkstaub und Natronkalk kleine Mengen Indigo erhalten haben. Bei später ausgeführten Versuchen (s. WICHELHAUS, Ber. 9, pag. 1106; EMMERLING und ENGLER, Ber. 9, pag. 1422) konnte auf diesem Wege der Farbstoff nicht wieder dargestellt werden. Auch liefert reines o-Nitroacetophenon nach GEVEKOHT (25) bei der Reduction kein Indigblau. Möglich, dass EMMERLING und ENGLER bei ihren ersten Versuchen zur Nitrirung des Acetophenons unreine, halogenhaltige Salpetersäure in Anwendung gebracht haben und in Folge dessen das von ihnen erhaltene Produkt kleine Mengen in der Seitenkette halogenisirten o-Nitroacetophenons enthalten hat.

ab. Giebt man die nach der Filtration des Farbstoffes erhaltene Flüssigkeit, nachdem man sie wieder erwärmt hat, in das erste Gefäss zurück und verfährt im Uebrigen ebenso, so kann man noch eine kleine Menge Indigblau erhalten. Man sammelt den ausgeschiedenen Farbstoff auf dem Filter, wäscht zuerst mit Weingeist, dann so lange mit Wasser, bis dasselbe farblos abläuft [FRITZSCHE (157)], hierauf mit etwas Salzsäure und schliesslich wieder mit Wasser (156).

Der Vorgang bei den beiden zuletzt gegebenen Reinigungsprocessen des Indigos ist der folgende: Unter dem Einfluss der alkalischen Reductionsmittel bildet das Indigblau eine Küpe, d. h. es wird unter Wasserstoffaufnahme in Indigweiss übergeführt, welches sich in den alkalischen Flüssigkeiten auflöst. Auf das Indigweiss wirkt sodann der Sauerstoff der Luft unter Rückbildung von Indigblau ein.

Vollständig kann das Indigblau durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt werden. Reines Indigblau sublimirt bei 30—40 Millim. Druck so gut wie unzersetzt, während in nicht gereinigtem Zustande ein um so grösserer Theil Verkohlung erleidet, je unreiner es ist. Es empfiehlt sich daher, vor der Sublimation den käuflichen Indigo nach FRITZSCHE's Methode zu reinigen. Man bringt ihn sodann in einen langhalsigen, dickwandigen Ballon und erhitzt, nachdem man bis auf 30—40 Millim. evacuirt hat, direkt mit der Gasflamme (156).

Das Indigblau ist im amorphen Zustand tief blau mit einem Stich ins Purpurfarbene; es wird durch Druck dunkelkupferroth und fast metallglänzend. Durch Sublimation erhält man es in dichroitischen, rhombischen Krystallen (MILLER), welche bei auffallendem Licht dunkelkupferroth erscheinen (156). Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck sublimirt es nur theilweise unzersetzt; dabei erleidet ein um so grösserer Theil Zersetzung, je unreiner es ist; in reinem Zustande sublimirt es bei einem Drucke von 30—40 Millim. vollständig unzersetzt, einen feurig rothen Dampf mit einem Stich ins Violette bildend (156).

Das Indigblau ist geschmacklos und geruchlos, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ebenso in Aether. Kochender Methyl- und Aethylalkohol nehmen kleine Mengen des Körpers auf (158). Es löst sich in kochendem Amylalkohol, Chloralhydrat, Aceton (161), reichlicher in Chloroform (159), reichlich in Anilin (160), Nitrobenzol (161) und Phenol (158). Aus diesen letzteren Lösungsmitteln kann es in gut krystallisirtem Zustand erhalten werden. Aus heissem venetianischem Terpentin (162a), in welchem sich das Indigotin mit blauer Farbe wie in Anilin löst, krystallisirt es in prächtigen, lasurblauen Tafeln von sanduhrförmiger Gestalt. Heisses Paraffin nimmt es mit prächtig rother Farbe auf und lässt es beim Erkalten in langen Prismen oder rosettenförmig gruppirten Büscheln fallen. Es löst sich auch in Petroleum, Wallrath und Stearinsäure (162), in einigen Wachsarten und hochsiedenden Oelen (161).

Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Indigblau mit gelbgrüner Farbe auf, welche beim Stehen, rascher beim Erwärmen in Blau übergeht in Folge der Bildung von Sulfosäure. Bei der trocknen Destillation liefert es neben verschiedenen anderen Produkten Anilin (CRUM). Trocknes Chlor wirkt auf Indigblau zwischen 0 und 100° nicht ein, in Gegenwart von Wasser bildet sich Trichlorphenol, Trichloranilin, Chlorisatin und Dichlorisatin (s. pag. 279); Brom liefert mit Indigblau in Gegenwart von Wasser Tribromphenol, Tribromanilin, Bromisatin und Dibromisatin (s. pag. 279 u. 280); Jod wirkt erst beim Erhitzen zersetzend ein (BERZELIUS). Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, oxydiren das Indigblau zu Isatin (s. pag. 275), welches bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure weiter in Nitrosalicylsäure und Pikrinsäure umgewandelt wird (157). In Eisessig gelöste Chromsäure oxydirt das Indigotin zu Isatosäure (s. pag. 289). Auch viele andere Oxydationsmittel wirken entfärbend auf Indigblau ein. Beim Erhitzen mit Kali erhält man ein Destillat, welches

Anilin enthält (FRITZSCHE). Dabei bildet sich zunächst isatinsaures Kalium und Indigweiss (GERHARDT). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Isatinsäure und bei weiterer Einwirkung Anthranilsäure (157). In grösserer Menge erhält man diese Säure aus Indigo beim Kochen mit Kalilauge und etwas Braunstein (163). Erhitzt man Indigo mit Kalilauge auf 300°, so wird Salicylsäure gebildet (CAHOURS). Reductionsmittel führen den Indigo zunächst in Indigweiss über, welches in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist und bereits durch den Einfluss der Luft wieder zu Indigblau oxydirt wird. Reducirt man Indigo mit Zinn und Salzsäure, so entsteht zunächst eine Verbindung von Indigweiss mit Zinnoxydul als grünes Pulver, welches bei längerem Erhitzen mit dem Reductionsmittel gelb wird, indem sich die Zinnverbindung eines Reductionsproduktes bildet, das an der Luft nicht mehr in Indigblau, sondern in einen rothen Körper übergeht, und dessen Zinnverbindung beim Erhitzen mit wenig Wasser und Zinkstaub Indol (s. pag. 250) in reichlicher Menge liefert. Entfärbende Wirkung von Eisensalzen auf Indigo (165), von Schwefelwasserstoff (165 a). Reduction des Indigos mit Jodwasserstoffsäure (164). Verhalten im Organismus (176).

Das Absorptionsspectrum der Lösungen des Indigos, sowie seiner Derivate, zeigt einen Streifen zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien *C* und *D*, resp. *D* und *E*, während neben einer geringen Absorption des Roth eine im Vergleich zu dieser ca. 12 mal stärkere Absorption zwischen *F* und *G* stattfindet (180).

Wird Indigblau mit Benzoylchlorid auf 180° erhitzt, so erhält man einen braunen, amorphen Körper, welcher eine dem

Dibenzoylindigo, $C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$, entsprechende procentische Zusammensetzung besitzt. — Schmp. 108° (166).

Diäthylindigo, $C_{20}H_{18}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_4-CO & CO-C_6H_4 \\ | \quad\quad | & | \quad\quad | \\ (C_2H_5)N—C & = C—N(C_2H_5) \end{matrix}$, bildet sich nach BAEYER (20) beim Behandeln von Aethylpseudoisatin-α-Aethyloxim, $\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ (C_2H_5)N—C:NOC_2H_5 \end{matrix}$ (s. pag. 284), mit schwachen Reductionsmitteln.

Aethylpseudoisatin-α-Aethyloxim wird in Alkohol gelöst und in einer wegen des nothwendigen Luftabschlusses möglichst kleinen Flasche mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniumhydrosulfid zusammengebracht und die Flasche sofort geschlossen. Die Anfangs intensiv gelbe Lösung wird nach kurzer Zeit hellgelb. Bringt man sie nun mit Luft in Berührung, so färbt sie sich unter starker Erwärmung und Abscheidung von Schwefel roth, ohne eine Spur eines blauen Farbstoffs zu bilden. Leitet man dagegen — am besten nach halbstündigem Stehen — einen Kohlensäurestrom hindurch, so färbt sie sich dunkelgrün und scheidet Diäthylindigo ab. Das Hindurchleiten von Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtrirt man das ausgeschiedene Gemenge von Schwefel, kohlensaurem Ammoniak und Diäthylindigo ab und lässt das mit Ammoniak versetzte Filtrat noch 24 Sunden an der Luft stehen, wobei sich eine weitere Menge von Diäthylindigo in blauen Nadeln abscheidet. Man wäscht die vereinigten Niederschläge mit Wasser, krystallisirt dann aus Alkohol um und reinigt nach Entfernung des beigemengten Schwefels mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff durch Krystallisation aus Alkohol (20).

Der Diäthylindigo bildet verfilzte Nadeln von tief blauer Farbe und schwachem Kupferglanz, welche beim Zerreiben ein rein blaues, auf Druck Kupferglanz annehmendes Pulver liefern. Er unterscheidet sich vom Indigblau durch seine ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Chloroform und Anilin; Aether und Schwefelkohlenstoff nehmen ihn schwieriger auf. Die Lösungen haben eine rein blaue Farbe und zeigen ein Absorptionsspectrum, welches dem des Indigos sehr

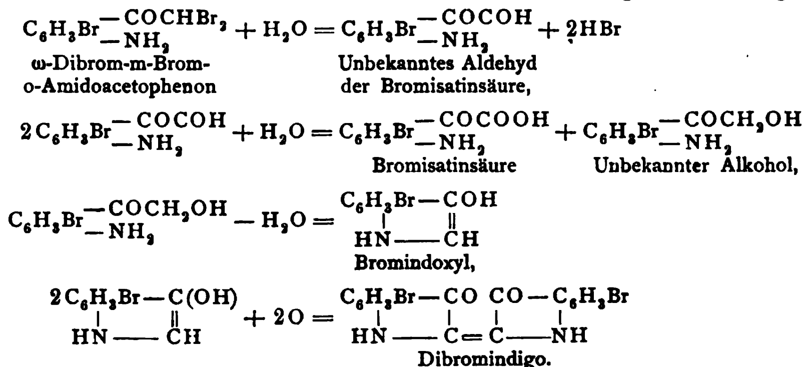
ähnlich ist (vergl. 180). Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosaure schön blau wird. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich in purpurnen Dämpfen, welche sich zu dicken, blauen Prismen verdichten. Mit Alkalien und Zinkstaub liefert er eine Küpe; bei der Oxydation geht er in Aethylpseudoisatin (s. pag. 278) über (20).

Dichlorindigo. m-Chlorbenzaldehyd liefert beim Nitriren zwei m-Chlor-o-Nitrobenzaldehyde, welche beim Behandeln mit Aceton und Natronlauge gechlorten Indigo liefern (178).

Tetrachlorindigo, $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$, bildet sich aus Dichlor-o-Nitrobenzaldehyd (Schmp. 136—138°) beim Behandeln mit Aceton und verdünnter Natronlauge. Dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich; lässt sich jedoch nicht so leicht wie dieser in Indigweiss überführen, auch erfolgt die Bildung von Sulfosäuren schwieriger. Durch Sublimation erhält man den Körper in blauen, kupferglänzenden Nadeln (167, 178, 179).

Dibromindigo, $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$, entsteht, wenn man Bromisatin (s. pag. 279) mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid und der 8—10fachen Menge Phosphoroxychlorid kocht und die so erhaltene Lösung von Bromisatinchlorid, $C_6H_3Br{<}^{-CO-}_{-N=}{>}CCl$, in eine Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig (5—10% Jodwasserstoff enthaltend) einträgt. Dabei bildet sich gleichzeitig Dibromindirubin (s. pag. 306), von dem man den Körper durch Auskochen mit Alkohol und Aether befreien kann (155). Dibromindigo bildet sich ferner, wenn die Aether des gebromten Isatins mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt werden (19), sowie, wenn man ω-Dibrom-m-Brom-o-Amidoacetophenon, $C_6H_3Br(NH_2)COCHBr_2$, oder dessen Acetylderivat, $C_6H_3Br(NHCOCH_3)COCHBr_2$, oder auch das ω-Dichlor-m-Brom-o-Amidoacetophenon mit verdünnter Natronlauge kocht und die Lösung nach dem Abkühlen mit Luft schüttelt (23).

Säuert man bei dem zuletzt erwähnten Process die nach der Abscheidung des Farbstoffs bleibende Lösung an, so kann man derselben durch Aether Bromisatin entziehen. Versetzt man dagegen die Flüssigkeit vor der Farbstoffbildung mit einer Säure, so fällt Dibromindirubin nieder. Wendet man statt der Natronlauge Sodalösung an, so entsteht neben Dibromindigo Dibromindirubin. Diese Processe verlaufen wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:



Die Entstehung des Dibromindirubins erklärt sich aus der Einwirkung des Bromindoxyls auf Bromisatin, welches sich aus Bromisatinsäure unter Wasserabspaltung bildet (23).

Dibromindigo ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform fast unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht mit grüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt. Er bildet unter denselben Umständen wie Indigo eine Küpe. Lässt man eine solche,

welche mit Zinkstaub und Eisessig hergestellt ist, an der Luft stehen, so fällt der Dibromindigo in kleinen, compacten, schwarzen Nädelchen aus. Ebenso krystallisirt er beim Versetzen seiner Lösung in heissem Phenol mit wenig Alkohol. Er zeigt das optische Verhalten des Indigblaus (vergl. 180) und sublimirt beim Erhitzen unter Bildung purpurfarbener Dämpfe, wobei indessen der grösste Theil verkohlt (155).

Metabrombenzaldehyd liefert beim Nitriren zwei Monobromorthonitrobenzaldehyde, welche beim Behandeln mit Aceton und Natronlauge in gebromten Indigo übergehen (178).

Dinitroindigo, $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$, entsteht, wenn man das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nitroisatin entstehende Chlorid mit Jodwasserstoff-Eisessig reducirt, neben geringen Mengen von Dinitroindirubin. — Dunkelkirschrothes Pulver, welches fast ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ist, sich dagegen reichlich in heissem Nitrobenzol, sowie in Phenol löst, woraus es beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ausfällt. Das Absorptionsspektrum dieser Lösungen zeigt einen breiten Streifen im Gelb, welcher gegen Roth hin scharf abgegrenzt ist, während er nach dem Grün zu allmählich verläuft (vergl. 180). Die veilchenblaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei undeutliche Streifen im Gelb und im Roth. Dinitroindigo verpufft beim Erhitzen und wird durch Reductionsmittel in Diamidoindigweiss übergeführt. Alkoholische Kalilauge verwandelt ihn in einen schwarzen Körper — vielleicht ein Azoindigo — der beim Behandeln mit Zinkstaub und Säuren in Diamidoindigo übergeht (155).

Diamidoindigo, $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. Reductionsmittel führen den Dinitroindigo in Diamidoindigo und bei genügend langer Einwirkung in Diamidoindigweiss über, das unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft wieder in Diamidoindigblau zurückverwandelt wird. Zur Reduction benutzt man am besten Eisessig und Zinkstaub. — Der Diamidoindigo bildet tief dunkelblaue Flocken, die beim Trocknen fast schwarzviolett werden. Er ist nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht löslich dagegen in Eisessig mit rein blauer Farbe. Das Absorptionsspectrum der verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Gelb, der wie beim Indigblau schnell gegen Roth und langsam gegen Grün hin abnimmt (vergl. 180). In verdünnten Mineralsäuren ist der Körper leicht mit blauer Farbe löslich; mit concentrirter Salzsäure liefert er einen schwarzblauen, in Wasser löslichen Niederschlag. Versetzt man die salzsaure Lösung mit salpetrigsaurem Natrium, so wird sie purpurroth und lässt auf Zusatz von Natronlauge schmutzig braune Flocken fallen. Der feuchte Diamidoindigo färbt sich an der Luft nach einiger Zeit schmutzig graublau und löst sich nicht mehr in Säuren (155).

Tetrabromdiamidoindigo [Stellung der Substituenten an je einem der beiden Benzolkerne des Indigomoleküls: CO (1), N (2), NH_2 (4), Br (3), Br (5)] (180).

Indigomonosulfosäure (Phönicinschwefelsäure, Indigpurpur, Purpurschwefelsäure), $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot SO_3H$, ist das erste Einwirkungsprodukt von concentrirter Schwefelsäure auf Indigblau.

Man schüttelt gepulverten, mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten Indigo mit 7—8 Thln. Vitriolöl, bis das Gemisch olivengrün geworden ist, verdünnt mit sehr viel Wasser, sammel die niedergefallene Indigomonosulfosäure auf dem Filter und wäscht mit Wasser aus, welche je mehr die Schwefelsäure dadurch entfernt wird, um so mehr Indigosulfosäure aufnimm Die schliesslich erhaltenen Lösungen werden abgedampft (Crum, Berzelius). — Oder m erwärmt 1 Thl. Indigblau mit 8—10 Thln. Vitriolöl 3 Tage lang bei 50—60°, verdün

mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Sulfosäure, wäscht sie mit verdünnter Salzsäure und trocknet sie schliesslich im Oelbade bei 180—200° (DUMAS). — Oder man reibt 1 Thl. feingepulverten Indigo mit 20 Thln. englischer Schwefelsäure zusammen und lässt einige Zeit stehen, bis ein Tropfen der Anfangs blauen Lösung Wasser oder Papier violett färbt und mischt dann die Lösung mit viel Wasser; durch Erwärmen auf 40° kann die Wirkung der Schwefelsäure beschleunigt werden (HÄFFELY).

Purpurrothes Pulver, welches sich in Wasser und in Weingeist mit blauer Farbe löst, in verdünnten Mineralsäuren aber unlöslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst sie und führt sie allmählich in die Disulfosäure über. Die Lösungen der Salze der Indigomonosulfosäure werden durch schwache Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk entfärbt, nehmen aber die blaue Farbe an der Luft wieder an (BERZELIUS). Mit Natronlauge giebt die Säure eine gelbe Lösung, die, sogleich wieder mit Schwefelsäure versetzt, blau wird, nach 24 Stunden aber auf Säurezusatz einen weisslichen Niederschlag ausscheidet (GROS-RENAUD).

Die Salze, welche in Wasser sehr wenig, leichter in Weingeist löslich sind, sind im trocknen Zustande von rother Farbe, während die wässrigen Lösungen eine blaue Farbe besitzen; sie werden aus der wässrigen Lösung der Säure durch Zusatz von Salzen gefällt. Das Kaliumsalz, $C_{16}H_9N_2O_2SO_3K + H_2O$, wird z. B. durch Zusatz von essigsaurem Kalium zu der wässrigen Lösung der Säure als purpurner Niederschlag erhalten, der sich durch aufeinanderfolgendes Auswaschen mit wässrigem essigsaurem Kalium und dann mit Weingeist reinigen lässt. Es löst sich in 100 Thln. Wasser [DUMAS (168)].

Indigodisulfosäure (Indigblauschwefelsäure, schwefelsaurer Indigo, Cörulinschwefelsäure, lösliches Indigblau), $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. War bereits BERGMANN und HAUSMANN (1788) bekannt (169). Bildet sich bei der Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf Indigblau oder Indigomonosulfosäure, sowie beim Erwärmen von Indoxylsäureäthylester mit concentrirter Schwefelsäure.

Darstellung. Man löst Indigblau in überschüssiger concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, giesst die Lösung in die 50 fache Menge Wasser und filtrirt von der ausgefallenen Monosulfosäure ab. Hierauf digerirt man die Lösung mit Wolle, welche man zuvor mit Seife, dann mit einer einprocentigen Sodalösung und zuletzt mit reinem Wasser gründlich gereinigt hat. Die Wolle nimmt die Säure auf. Man färbt so lange mit Wolle aus, als die Lösung noch einen blauen Niederschlag mit essigsaurem Baryum giebt. Setzt man das Ausfärben noch länger fort, so entzieht die Wolle auch der Lösung die als Nebenprodukt entstehende Indigounterschwefelsäure (s. unten). Der durch Auswaschen mit Wasser von der Säure befreiten Wolle entzieht man den Farbstoff mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, versetzt die Lösung mit Bleizucker und wäscht den entstehenden dunkelblauen Niederschlag mit Wasser aus. Der in Wasser vertheilte Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die nach Filtration des Schwefelbleis erhaltene farblose oder gelbe, an der Luft blau werdende Lösung bei 50° eingedampft [BERZELIUS, JOSS (169)].

Schwarzblaue, hygroskopische Masse von eigenthümlich angenehmem Geruch und schwacher, aber deutlich saurer Reaction. In Wasser und in Weingeist leicht löslich. Im Sonnenlicht wird sie zerstört. Durch oxydirende Mittel verliert die Lösung die blaue Farbe, so durch Chlorkalk, chlorsaures Kalium und Salzsäure, Eisenoxydsalze, übermangansaures Kalium, Salpetersäure, Chromsäure. Salpetersäure und Chromsäure verwandeln sie in Isatinsulfosäure (s. pag. 281). Reductionsmittel entfärben die Indigolösung gleichfalls. Dauert die Einwirkung nur kurze Zeit, so bildet sich offenbar Indigweissdisulfosäure, denn bereits unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft wird die blaue Farbe wieder hervorgerufen. Haben die Reductionsmittel jedoch längere Zeit gewirkt, so ist das nicht mehr

der Fall (169). Wolle, Thier- und Holzkohle entfärben die wässrige Lösung vollständig; durch Behandeln mit kohlensauren Alkalien lässt sich diesen Stoffen die Säure wieder entziehen.

Die indigblaudisulfosauren Salze können sowohl durch Sättigen der Säure mit der betreffenden Base, als durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Sie sind dunkelblau mit besonders starkem Kupferglanz. Sie können in Gegenwart von freien Alkalien durch dieselben Stoffe entfärbt werden, welche auf Indigblau reducirend wirken. Sie sind in Wasser schwer löslich, weniger noch in salzhaltigem Wasser und in Alkohol. Die Lösung der Alkalisalze besitzt eine blaue Farbe und erscheint bei durchfallendem Licht roth. Von Salzen seien erwähnt:

Indigodisulfosaures Kalium, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$ (DUMAS). Kann durch Fällen der Indigodisulfosäure mit essigsaurem Kalium dargestellt werden. Löslich in 140 Thln. kaltem, leichter in kochendem Wasser, nicht in Alkohol; gleichfalls unlöslich in einer einprocentigen Lösung von essigsaurem Kalium [BERZELIUS (169)]. Das Salz wurde früher Indigcarmin genannt; der jetzt im Handel den Namen Indigcarmin führende Farbstoff ist gewöhnlich das Natriumsalz der Indigosulfosäuren (s. unter Indigofärberei).

Indigodisulfosaures Baryum, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2Ba$. Man versetzt die kochende wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssigem Chlorbaryum, filtrirt heiss und wäscht mit kochendem Wasser. Das Salz krystallisirt aus der heissen Lösung in grossen, dunkelblauen Schuppen [DUMAS, CRUM, BERZELIUS (169)].

Indigblauunterschwefelsäure (Cörulinunterschwefelsäure) nennt BERZELIUS eine neben der Indigodisulfosäure beim Behandeln von Indigo mit Schwefelsäure entstehende Säure, welche sich hauptsächlich durch die Löslichkeit ihres Ammoniaksalzes in Alkohol und die Leichtlöslichkeit des Baryumsalzes in Wasser von der Indigodisulfosäure unterscheidet (169).

Das spectroskopische Verhalten der Indigosulfosäuren und ihrer Salze gleicht demjenigen des Indigblaus.

Die Indigodisulfosäure und die Indigblauunterschwefelsäure werden durch überschüssige Alkalien zersetzt. Den dabei auftretenden Produkten hat BERZELIUS die Namen Viridinschwefelsäure, Indiggrün, Purpurinschwefelsäure, Flavinschwefelsäure, Fulvinschwefelsäure, Rufinschwefelsäure und Indiggelb beigelegt (169).

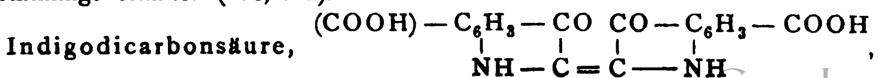
Homologe des Indigblaus können durch Behandeln der Homologen des Isatins (s. p-Methylisatin) mit Phosphorpentachlorid und Reduction der so entstehenden Chloride erhalten werden (181).

Dimethylindigo bildet sich bei der Einwirkung von Aceton, Aldehyd, Brenztraubensäure u. s. w. und Natronlauge auf m-Methyl-o-Nitrobenzaldehyd. Er unterscheidet sich vom gewöhnlichen Indigblau durch leichte Löslichkeit in Alkohol (177). Absorptionsspectrum (180).

Diisopropylindigo (Cumindigo) entsteht bei der Condensation von o-Nitrocuminaldehyd, $C_6H_3\overset{(1)}{(COH)}\overset{(2)}{(NO_2)}\overset{(4)}{CH}(CH_3)_2$, mit Aceton und Natronlauge (171), sowie wenn man o-Nitrocumenylacrylsäuredibromid, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2)CHBrCHBrCOOH$, mit Alkalien und Trauben- oder Milchzucker behandelt (172). Unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol oder Chloroform in gut ausgebildeten, blauen Krystallen mit starkem Kupferglanz. Die ätherischen Lösungen zeigen das Indigospectrum. Sublimirbar. Die braune Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen grün und dann blau. Giebt mit Zinkstaub und Alkali eine Küpe (171).

Dimethoxyindigo. Aus zwei isomeren m-Methoxy-o-Nitrobenzaldehyden kann man beim Behandeln mit Aceton und Natronlauge die betreffenden Indigoabkömmlinge erhalten (180, 182).

Indigodicarbonsäure,



$$\begin{array}{l}(COOH)-C_6H_3-CO\quad CO-C_6H_3-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\ \ | \qquad\quad | \qquad\ | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NH-C=C-NH\end{array},$$

wird aus der Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3(COH)(1)(NO_2)(2)COOH(4)$, durch Behandeln mit Aceton und Natronlauge, sowie aus der Nitrophenylpropiolcarbonsäure, $C_6H_3(C{\equiv}CCOOH)(1)(NO_2)(2)COOH(4)$, bei der Einwirkung von Traubenzucker und Natronlauge erhalten. Sie ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, löst sich mit tiefblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die blaugrüne Lösung in Alkalien zeigt das Spectrum des gewöhnlichen Indigos mit einer Verschiebung des charakteristischen, breiten Absorptionsstreifens gegen Roth hin (170).

Die Metallsalze der Indigodicarbonsäure sind grün bis blau gefärbt, nur das Silbersalz ist sepiabraun. Die Salze der Alkalien werden durch Kochsalz aus der wässrigen Lösung abgeschieden.

Indigodicarbonsaures Baryum, $C_{18}H_8N_2O_6Ba$.

Indigodicarbonsaures Silber, $C_{18}H_6N_2O_6Ag_4$. Sepiabraun. Zeigt nach dem Trocknen im auffallenden Licht einen eigenen gelben, metallartigen Glanz. Sehr beständig. In dem Silbersalz erscheinen nicht nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen, sondern auch diejenigen der Imidgruppen durch Silber ersetzt (170).

Indigodicarbonsäureäthylester, $C_{18}H_8N_2O_6(C_2H_5)_2$, entsteht aus dem Ester der oben erwähnten Nitroterephtalaldehydsäure beim Behandeln mit Aceton und Natronlauge. Tiefblaue Flocken, in Alkohol und Aether nur in Spuren, schwer in Benzol und Chloroform löslich. Sublimirt in tafelförmigen und flach prismatischen Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich (170).

Tetramethoxyindigodicarbonsäure, $C_{16}H_4(OCH_3)_4N_2O_2(COOH)_2$, entsteht beim Behandeln von Nitroopiansäure, $C_6H(NO_2)(COH)(OCH_3)_2COOH$, mit Aceton oder Brenztraubensäure und Natronlauge oder Barytwasser. Blaugrüne, krystallinische Masse. In Alkohol, Benzol, Chloroform nicht löslich, wenig mit blaugrüner Farbe in Eisessig und Essigsäureanhydrid, leichter in Anilin und Phenol mit grüner Farbe. In siedendem Wasser etwas, in ammoniakhaltigem leicht mit blauer Farbe löslich. Diese Lösung zeigt das Absorptionsspectrum des Indigos (etwas nach *E* hin verbreitert). Der Farbstoff wird durch Baryt- und Kalklösungen als grünflockiges Salz gefällt. Mineralsäure fällt ihn grün. Mit wenig Essigsäure angesäuerte Lösungen färben Wolle blau. Liefert mit Zinkstaub und Alkali eine Küpe. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines dem Indigodampf ähnlich gefärbten Dampfes und Verbreitung von Vanillegeruch. Aus der veilchenblauen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird er von Wasser unverändert gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt einen scharfen Absorptionsstreifen von *D* bis *F*. Wie Nitroopiansäure verhält sich auch deren Ester gegen alkalische Acetonlösung (173).

Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, bildet sich aus Indigblau beim Behandeln mit Reductionsmitteln. Seine Entstehung scheint zuerst von Proust beobachtet zu sein (174).

Das Indigweiss zeigt Basen gegenüber einen schwach sauren, phenolartigen Charakter; behandelt man daher Indigblau mit Reductionsmitteln in Gegenwart einer Base, mit welcher das Indigweiss eine lösliche Verbindung zu bilden im Stande ist (s. unter Indigofärberei), so erhält man eine Lösung, welche auf Zusatz einer Säure Indigweiss fallen lässt. Da dasselbe sehr unbeständig ist, bereits unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wieder in Indigblau zurückverwandelt wird, so muss bei seiner Isolirung für Luftabschluss gesorgt werden.

Zu seiner Darstellung mengt man durch successives Auskochen mit Salzsäure, starker Kali-

lauge und Weingeist gereinigten Indigo mit frischem Kalkhydrat (aus 2 Thln. gebranntem Kalk auf 1 Thl. Indigo), übergiesst in einem verschliessbaren Gefäss mit 150 Thln. kochenden Wassers, fügt $\frac{1}{2}$ Thl. Eisenvitriol hinzu und schüttelt nach dem Verschliessen des Gefässes gründlich durch. Nach 2 Tagen wird die Auflösung mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen abgezogen, die, wenn sie fast angefüllt sind, mit kochender verdünnter Salzsäure möglichst vollständig voll gemacht, verkorkt und unter kaltes Wasser gestellt werden. Nachdem sich das Indigweiss in farblosen, krystallinischen Flocken abgesetzt hat, zieht man die Flüssigkeit mit einem Heber ab, bringt den Bodensatz auf ein Filter, das man durch eine übergestülpte, mit Kohlensäure oder Wasserstoff gefüllte Glocke vor Luftzutritt schützt, wäscht mit kaltem Wasser, das durch Auskochen vollständig von Luft befreit wurde, und trocknet sodann den auf Glasplatten ausgebreiteten Niederschlag im Vacuum. Nachdem er vollständig getrocknet ist, lässt man in den Recipienten der Luftpumpe Kohlensäure strömen, damit sich die Poren der trocknen Masse mit Kohlensäure anfüllen (DUMAS).

Grünweisse, in reinem Zustand wahrscheinlich rein weisse, seideglänzende Masse; ohne Reaction auf Lackmus. Feuchtes Indigweiss wird an der Luft, sowie beim Behandeln mit vielen sauerstoffhaltigen Körpern sofort zu Indigblau oxydirt; in trocknem Zustand oxydirt es sich an der Luft etwas langsamer. Aus Kupferoxydsalzen wird durch die alkalische Lösung von Indigweiss Kupferoxydul gefällt. Indigweiss ist in Wasser und Säuren unlöslich, dagegen löslich iu Aether und in Alkohol. Die Lösungen lassen beim Stehen an der Luft Indigblau fallen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe, die beim Verdünnen in Blau übergeht (174). Verhalten im Organismus (176).

Indigweiss bildet mit den meisten Basen salzartige Verbindungen. Es löst sich in allen wässrigen Alkalien, sowie in den wässrigen Lösungen von kohlensaurem Ammoniak, Kali und Natron. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Mit Kalkhydrat bildet Indigweiss eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, welche beim Digeriren mit überschüssigem Kalkhydrat in eine citronengelbe, nur sehr wenig lösliche übergeht. Die Verbindungen mit anderen Metalloxyden lassen sich mit Hilfe der Lösung in den Alkalien durch doppelte Umsetzung erhalten. Die so dargestellten Salze — Magnesium-, Aluminium-, Manganoxydul-, Zinnoxydul-, Blei-, Eisenoxydul-, Kobaltoxydul- und Silbersalz — zersetzen sich mit Ausnahme des Silbersalzes an der Luft unter Bildung von Indigblau (BERZELIUS); die gleiche Zersetzung erleiden die basischen Lösungen von Indigweiss an der Luft (174).

Indigweissschwefelsaures Kalium bildet sich beim Behandeln von Indigweiss in kalischer Lösung mit pyroschwefelsaurem Kalium (175, 176). Nur in Lösung bekannt. Die Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen unter Abscheidung von Indigblau. Sie lassen sich ohne Veränderung mit Luft schütteln und liefern auf Zusatz von Salzsäure Indigweiss, welches bei Gegenwart von Luft oder Oxydationsmitteln in Indigblau übergeht (176).

Indigo des Handels.
Gewinnung, Bestandtheile, Werthbestimmung, Indigofärberei.

Der Indigo war bereits im Alterthum ein hochgeschätzter, blauer Farbstoff. Namentlich war er sehr frühzeitig den Indern und Aegyptern bekannt. Von DIOSKORIDES und PLINIUS wird er unter dem Namen ἰνδικόν und *indicum* erwähnt, wobei indess nicht unbemerkt bleiben soll, dass der Name *indicum* auch noch manchen anderen Farben beigelegt wurde. Der Indigo scheint übrigens bei den Griechen und Römern weniger zum Färben als in der Malerei und Medicin angewandt worden zu sein. Die arabischen Schriftsteller erwähnen des Indigos gleichfalls als einer Medicin und eines Farbematerials. Ausgebreiteter wurde in Europa der Gebrauch des Indigos in der Färberei seit dem Anfang des 16. Jahrhunderts, als man anfing, ihn auf dem Seewege von Ostindien zu beziehen (184).

Indigoliefernde Pflanzen. — Indigofabrikation. Der Indigo wird

durch eine Art Gährung aus den Blättern verschiedener *Indigofera*-Arten, der Familie der Papilionaceen angehöriger Pflanzen, gewonnen. Ursprünglich in Ostindien, Hindostan und China zu Hause hat man diese Pflanzen wegen des hohen Werthes des Farbstoffes, den sie liefern, auch an vielen anderen Orten angebaut, wo Boden und Klima ihr Fortkommen gestatten. Von den zur Indigogewinnung dienenden Pflanzen seien als die am meisten cultivirten erwähnt: *Indigofera tinctoria* L., *I. disperma* L., *I. Anil* L., *I. argentea* L.

Die Verarbeitung der Pflanzen geschieht in den Indigofabriken Bengalens, welche Indigofactoreien oder Indigoterien genannt werden, in folgender Weise: Man erntet die Pflanzen zu einer Zeit, in der die Blüthen eben aufbrechen. Sie liefern erfahrungsgemäss dann die grösste Ausbeute an Farbstoff. Man bringt sie in steinerne Cisternen, die sogen. Gährungskufen, und lässt sie, nachdem man sie mit Bambusstäben und Steinen bedeckt hat, um ein Aufsteigen derselben zu verhindern, unter Wasser gähren. Die Gährung muss rechtzeitig unterbrochen werden, da bei zu langer Gährung ein schlechter Indigo, bei zu kurzer eine schlechtere Ausbeute an Farbstoff erhalten wird. Die glänzend gelbe Flüssigkeit wird sodann in die sogen. Schlagkufe abgelassen und daselbst mit Hilfe von Schaufeln und Schaufelrädern längere Zeit in steter Bewegung erhalten. Dabei wird sie allmählich grün und der Indigo scheidet sich in Flocken ab. Im Uebrigen richtet sich die Bearbeitung in der Schlagkufe darnach, ob die Gährung im richtigen Moment, zu früh oder zu spät unterbrochen wurde. Man sucht in allen Fällen zu bewirken, dass sich der Indigo in Form kleiner, runder Körnchen am Boden der gelblichbraun gewordenen Flüssigkeit absetzt, sobald man dieselbe der Ruhe überlässt. Der von der Flüssigkeit möglichst befreite Indigoschlamm wird gesammelt und, wenn eine grössere Menge vorhanden, mit Hilfe von Pumpen in einen Kessel gebracht. Gleichzeitig befreit man ihn, indem man das untere Ende dieser Pumpen mit Sackleinen verschliesst, durch welches der Schlamm hindurchgepresst wird, von fremden Bestandtheilen. Durch Erhitzen im Kessel wird er von einem beigemengten gelben Stoffe befreit und gewinnt an Farbe und Volumen. Man bringt den Schlamm hierauf in mit Baumwollenstoff ausgefütterte, am Boden durchlöcherte Kästen, presst ihn nach dem Ablaufen der Flüssigkeit aus und schneidet den Pressrückstand mit Messingdraht in etwa 20 Qcm. grosse Stücke oder formt ihn zu Klumpen, welche in nicht zu grosser Sonnenhitze in freier Luft getrocknet werden. Der während des Trocknens sich auf dem Indigo bildende weisse Beschlag wird abgebürstet. An einigen Orten, namentlich an der Küste von Coromandel, bringt man die trocknen Stücke in Fässer, um sie nachschwitzen zu lassen, und entfernt den weissen Anflug durch nochmaliges Abbürsten.

Eine andere Methode der Indigogewinnung unterscheidet sich von der eben beschriebenen nur dadurch, dass man statt der frischen Pflanzen getrocknete verwendet, welche man durch Dreschen ihrer Blätter beraubt. Nachdem man diese so lange aufbewahrt hat, bis ihre grüne Farbe in Blaugrün übergegangen ist, weicht man sie in Wasser auf und lässt die grüne Flüssigkeit in die Schlagkufe laufen. Im Uebrigen ist die Behandlung ganz die gleiche wie bei dem aus frischen Pflanzen erhaltenen Produkt. Man hat bei diesem Verfahren den Vortheil, zu jeder Zeit, unabhängig von der Witterung, Indigo bereiten zu können (1, 4).

Folgende Pflanzen, welche nicht der Gattung *Indigofera* angehören, liefern gleichfalls Indigo oder doch dem Indigo sehr ähnliche Farbstoffe, wenn man sie in der gleichen Weise wie die Indigopflanzen behandelt: *Asclepias tingens, Eupatorium tinctorium, Galega tinctoria, Limodorum veratrifolium, Marsdenia tinctoria, Nerium tinctorium* oder *Wrightia tinctoria, Polygonum chinense, Polygonum tinctorium, Spilanthus tinctorius, Tankervillia cautonensis, Isatis lusitanica, Isatis tinctoria* (185).

Diese letztere Pflanze liefert den Waid, welcher das Material bildet, mit dem man bis in das 16. Jahrhundert hinein in England, Frankreich und Deutschland fast nur allein blau färbte. Sie wurde bereits im 6. Jahrhundert in Deutschland und Frankreich zu Färbezwecken cultivirt. Der früher in Europa sehr blühende Waidbau ist durch den Indigoimport sehr zurückgegangen. Da der Waid indessen für viele Färber immer noch ein unentbehrliches Material ist, indem Indigo allein nicht so echte Farben liefern soll als Indigo und Waid zusammen, so wird Waid immer noch in Thüringen, Ungarn, Böhmen, England, in mehreren Gegenden Frankreichs, etwas

auch in Italien, Schweden und in der Schweiz gebaut, wenn auch die Waidkultur im Grossen und Ganzen als unbedeutend bezeichnet werden muss. Zur Färberei werden die Blätter der Pflanze benutzt; zur Indigogewinnung ist sie wegen der geringen Ausbeute, die sie liefert, ungeeignet. Die Blätter werden gewaschen, dann an der Sonne getrocknet und können so verwendet werden. Gewöhnlich unterwirft man sie jedoch nach dem Zusammenmahlen mit Wasser einer Art Gährung und bringt sie nach dem Wiederaustrocknen in den Handel. Das Färbevermögen des Waids wird durch längeres Aufbewahren erhöht (1).

Aus einer Anzahl der Indigo liefernden Pflanzen konnte SCHUNCK einen glycosidartigen Körper, das sogen. Pflanzenindican (s. Bd. IV, pag. 477), isoliren, welches durch Säuren bei gleichzeitiger Oxydation unter Bildung von Indigblau gespalten wird. Da die Indigo liefernden Pflanzen den Farbstoff fertig gebildet nicht enthalten, so ist es wahrscheinlich, dass alle denselben Stoff, das genannte Indican führen, welches bei den Operationen der Indigogewinnung (Gährung etc.) unter Bildung des Farbstoffs zersetzt wird.

Bestandtheile. Der käufliche Indigo enthält ausser dem Indigblau und anorganischen Körpern noch verschiedene organische Substanzen, welche bis jetzt sehr wenig untersucht sind. Verdünnte Säuren entziehen dem Indigo den sogen. Indigleim, Alkalien dem vom Leim bereiten Farbstoff das Indigbraun, endlich Alkohol dem mit Säuren und Alkalien behandelten Indigo das Indigroth, welches vielleicht identisch mit oben bereits behandeltem Indirubin ist (186). Ausserdem hat man aus Bengalindigo durch Sublimation goldgelbe, sich bei 130° verflüchtigende Nadeln erhalten (Indiggelb), welche in kaltem Wasser und Alkohol kaum, in kochendem Alkohol wenig löslich sind, dagegen von Natronlauge und Salpetersäure gelöts werden (187).

Werthbestimmung des Indigos. Der Indigo kommt gewöhnlich in würfelförmigen Stücken oder Klumpen in den Handel, bildet eine leicht zerreibliche, dunkelblaue bis violette, geruch- und geschmacklose Masse und zeigt beim Reiben mit einem glatten Körper Kupferglanz. Man bezeichnet die verschiedenen Sorten sowohl nach ihrer Farbe (blauer, violetter, rother, kupferfarbiger Indigo) als nach den Ländern, in denen sie gewonnen werden (bengalischer Indigo, Madras-I., Coromandel-I., Java-I., Manilla-I., ägyptischer I., Senegal-I., Bourbon-I., Isle de France-I., Carolina-I., New-Orleans u. Louisiana-I., Mississippi-I., mexikanischer I., Guatemala-I., Caracas-I., Brasil-I., Domingo-I., Jamaica- und Cuba-I.). Die wichtigsten Sorten des Handels sind die von Bengalen, Madras, Manilla, Guatemala und Caracas (1). Bei dem enormen Verbrauch an Indigo — in Deutschland allein überstieg die Einfuhr die Ausfuhr während des Zeitraumes vom 1. Juli 1883 bis Ende Juni 1884 um 13060 metr. Centner — und dem hohen Preise desselben ist es leicht erklärlich, dass er vielfach betrügerischer Weise mit wohlfeileren Substanzen versetzt wird. Abgesehen davon ist die Beschaffenheit der Produkte von manchen anderen Factoren, so z. B. von der Sorgfalt bei der Herstellung, abhängig, so dass die Prüfung auf den Färbewerth von grosser Wichtigkeit ist. Da das Indigblau den werthvollen Bestandtheil des Indigos darstellt, so wird die Bestimmung des Gehaltes an solchem bei der Beurtheilung desselben von hervorragender Bedeutung sein. Indessen reicht die Kenntniss des Indigblaugehalts für die Schätzung nicht aus. Die physikalische Beschaffenheit des Indigos, die Natur der Verunreinigungen muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Bei einem gleichen Gehalt an Indigblau muss man stets die Produkte von leichtem und weichem Gefüge vorziehen; zum Anstellen der Küpen sind die rothvioletten Sorten vorzüglicher als die hellblauen.

In Betreff der physikalischen Beschaffenheit ist von Werth, festzustellen, ob das Material an frischen Bruchflächen überall die gleiche Färbung zeigt, ob es beim Reiben mit dem Nagel kupferfarbenen Glanz annimmt. Der Grad der Porosität lässt sich schätzen, indem man eine frische Bruchfläche an die benetzte Zunge bringt und beachtet, wie lange es dauert, bis sie daran haftet, und das spec. Gewicht erhält man, indem man eine bestimmte, gut pulverisirte Menge des zu untersuchenden Indigos unter Wasser wägt.

Abgesehen von den betrügerischer Weise dem Indigo beigemengten Stoffen enthält derselbe ausser dem Indigblau Wasser, dessen Menge man leicht aus dem Gewichtverlust bei 100° bestimmen kann, ferner anorganische Salze, deren Quantität man durch Einäschern einer Menge

von etwa 5 Grm. im Platintiegel feststellt, endlich organische Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind, jedoch von Säuren, Alkohol, Aether und kaustischen Alkalien aufgenommen werden (s. oben Bestandtheile des käuflichen Indigos). Die Beachtung dieser Körper ist wichtig, da sie event. beim Färben die Nüance ändern können.

Von Substanzen, welche betrügerischer Weise dem Indigo zugesetzt werden, seien erwähnt: Stärkemehl, Harze, Campecheholz, Berlinerblan und andere künstlich blau gefärbte Substanzen.

Von den vielen Methodeu, welche zur Bestimmung des Indigblaus vorgeschlagen sind, mögen hier nur einige kurz Erwähnung finden.

5 Grm. gepulverten Indigos werden mit ebenso viel Traubenzucker in einer 0·8 Liter haltenden Flasche mit ca. 200 Cbcm. heissem Alkohol übergossen, 7—8 Grm. einer Natronlauge von 1·5 spec. Gew. zugefügt und hierauf die Flasche mit heissem Alkohol vollständig gefüllt und verstopft. Man lässt sodann mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und schliesslich die in der Flüssigkeit suspendirten Theile sich vollständig absetzen. Man hebert hierauf ein bestimmtes Volum ab und saugt einen langsamen Luftstrom so lange hindurch, bis sich aus der Flüssigkeit sämmtliches Indigweiss iu Form von Indigblau in Krystalleu abgeschieden hat. Man filtrirt sodann das letztere ab, wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser, trocknet und wägt (FRITZSCHE). Nach ULLGREN (188) findet man bei diesem Verfah.en in Folge zu weit gehender reducirender Wirkung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung stets etwa 13$\%$ des Indigblaus zu wenig.

Ausser dieser auf Wägung des Indigblaus beruhenden Methode mögen noch die beiden folgenden Titrirverfahren hier erwähnt werden. Man zerreibt den Indigo sehr fein, wägt 1 Grm. des Pulvers ab, schüttet es in ein mit Glaspfropf versehenes Glas von etwa 200 Cbcm. Inhalt, giebt 20—30 Grm. kleiner, reiner Steinchen zu, übergiesst mit etwa 12 Grm. englischer Schwefelsäure und lässt an einem warmen Ort unter häufigem Umschütteln stehen. Nach mehreren Stunden wird Wasser zugesetzt, geschüttelt und die Lösung in eine Literflasche gebracht. Man wäscht die Steine so lange, bis die Flüssigkeit klar ablauft und füllt schliesslich bis zum Liter auf. Man misst 50—100 Cbcm. davon ab, verdünnt sie mit der vierfachen Menge Wasser und titrirt mit Chamäleonlösung. Die letztere wird einerseits gegen Eisenlösung oder Oxalsäure und andererseits entweder gegen reinen Indigofarbstoff oder einen Normalindigo eingestellt (MOHR). Da nicht nur das Indigblau, sondern auch andere im Indigo vorhandene Körper durch Oxydationsmittel Veränderung erleiden, so kann dieses Verfahren ebenso wenig wie die anderen Bestimmungsmethoden, welche auf das Verhalten des Indigo bei der Oxydation basirt sind und welche hier nicht beschrieben werden sollen, auf Genauigkeit Anspruch machen.

Genauere Resultate soll das folgende allerdings weniger einfache Verfahren liefern: Eine bestimmte Menge Indigo wird mit Hilfe von Eisenvitriol und Kalkmilch in lösliches Indigweiss*) übergeführt. Man lässt sodann einen bestimmten Theil der klaren Lösung in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Eisenammoniakalaun fliessen und titrirt nach dem Abfitriren des entstandenen Indigblaus das gebildete Eisenoxydul. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2} + Fe_2O_3 = \underset{\text{Indigblau.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O + 2FeO$$

Es entspricht also 1 Mol. reducirten Eisenoxydes 1 Mol. Indigblau (LEUCHS).

Eine rasch zum Ziel führende und exacte Methode der Bestimmung des Indigblaus im Indigo fehlt noch. Man hilft sich daher vielfach in der Technik in der Weise, dass man das einzuschlagende Verfahren beim Färben möglichst genau im Kleinen nachahmt und die Güte der gefärbten Produkte vergleicht (3).

Indigofärberei und Indigodruck. Der Indigo ist unlöslich in Wasser; daher kann nicht mit einem blossen Auszuge gefärbt werden, wie es bei anderen Farbstoffen geschieht.

Man färbt mit Indigo in der Weise, dass man ihn in Gegenwart eines alkalischen Körpers der Reduction unterwirft und mit der so entstehenden Lösung von Indigweiss (s. unten) die Faser imprägnirt. Durch Einwirkung der Luft geht das Indigweiss wieder in Indigblau über und bleibt fest haftend auf der Faser (Küpenfärberei). Oder man benutzt das indigblausulfosaure Natrium (Indigcarmin) zum Färben.

*) Nach ULLGREN (188) erhält man bei dieser Methode der Reduction keine gleichmässigen Resultate.

Was zunächst die Küpenfärberei anlangt, so unterscheidet man warme oder Gährungsküpen, welche hauptsächlich zum Färben von Wolle dienen, und kalte Küpen, deren man sich bei Baumwolle und Seide bedient. Die Anstellung der Indigküpe geschieht in grossen Gefässen aus Kupfer, Eisen oder Holz oder auch in grossen, ausgemauerten und dick mit Cement verputzten Gruben. Da es bei Anstellung der warmen Küpen nothwendig ist, den Inhalt zu erwärmen, so ist bei den Kesseln, in welchen die Küpe hergerichtet wird, eine Feuerung in der Weise oben angebracht, dass man hauptsächlich mit den Verbrennungsgasen heizt, deren Abzugskanal rund um den Kessel führt; oder man bewirkt die Erwärmung durch Wasserdämpfe, welche man entweder direkt einströmen lässt oder auch durch in den Küpen liegende Schlangenröhren leitet. Eine direkte Erwärmung des Bodens ist nämlich zu vermeiden, einerseits wegen der Gefahr des Anbrennens des Bodensatzes, andererseits wegen des dadurch eintretenden Stossens.

Was die Gährungsküpen anlangt, so unterscheidet man Waid- oder Pastellküpen (mit dem Namen Pastell belegt man die beste Sorte Waid, welche im südlichen Frankreich wächst) und Kleienküpen. Bei der Anstellung der ersteren lässt man Waid in Gegenwart von Krapp, Kleie und gelöschtem Kalk in Gährung gerathen und bewirkt durch den bei dieser Gährung (hauptsächlich Buttersäuregährung) auftretenden Wasserstoff die Reduction des hinzugesetzten Indigos zu Indigweiss, das dann durch die vorhandene Base in Lösung gebracht wird. Ausser den genannten Körpern wird wohl auch Wau, Melasse u. s. w. zugesetzt und ausser Kalk Potasche und Soda. Bei den waidfreien Kleienküpen (Potasche- und Sodaküpen) wird die Reduction des Indigos durch Vergähren von Krapp, Kleie, Syrup in Gegenwart von Potasche oder Soda (sogen. deutsche Küpe) und etwas Kalk bewirkt. Bei den Gährungsküpen ist es selbstverständlich nothwendig, dass durch Vorhandensein der einzelnen Ingredienzien in richtiger Menge und durch Einhalten einer geeigneten Temperatur ein vortheilhafter Verlauf der Gährung bewerkstelligt wird.

Die kalten Küpen werden in der Regel mit Eisenvitriol und Kalk angestellt. Der Kalk wirkt auf den Eisenvitriol unter Bildung von Eisenoxydulhydrat und schwefelsaurem Kalk ein. Das Eisenoxydulhydrat seinerseits wirkt reducirend auf das Indigblau, indem es in Oxydhydrat übergeht, und das gebildete Indigweiss löst sich in dem vorhandenen Kalkwasser auf, während die Oxyde des Eisens und der entstandene Gyps sich absetzen. Man fügt wohl auch noch eine gewisse Menge Soda hinzu und, um den starken Bodensatz und dadurch herbeigeführte Verluste an Farbstoff zu vermeiden, ersetzt man zuweilen den Kalk ganz oder theilweise durch Kali oder Natron.

Das Färben geschieht in der Weise, dass man das Zeug durch Einhängen in die Küpe mit der alkalischen Lösung von Indigweiss tränkt und dann durch Aufhängen in der Luft »vergrünen« lässt, d. h. mit Hilfe des Luftsauerstoffs das Indigweiss wieder in Indigblau überführt. Ist das Zeug nach event. wiederholter Ausführung dieser Operationen hinreichend tief gefärbt, so wird dasselbe durch ein Bad mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure passirt, um anhaftendes Eisenoxyd und Kalksalz zu entfernen, und sodann gewaschen und getrocknet.

Uebrigens wird das Indigblau auch durch eine grosse Reihe anderer Reductionsmittel bei gewöhnlicher oder doch bei höherer Temperatur in Gegenwart einer Base als Indigweiss in Lösung gebracht, so u. a. durch Zinnchlorür (Zinnsalzküpe), Dreifachschwefelarsen (Opermentküpe), Traubenzucker, unterschwefligsaures (hydroschwefligsaures) Natron, Zinkstaub, Phosphor, Glycerin (1, 5). Indessen sind diese Reductionsmittel in der Küpenfärberei im Allgemeinen nicht in Gebrauch, finden jedoch theilweise beim Druck mit Indigo Verwendung. Auch künstlicher Indigo, den man aus o-Nitrophenylpropiolsäure (in der Technik kurz Propiolsäure genannt) mit Reductionsmitteln, wie xanthogensaure Salze, Sulfoharnstoff, in Gegenwart von Alkali (6) auf der Faser erzeugt, findet, wenn auch nur in geringer Menge, beim Druck Anwendung. In Betreff des Verfahrens beim Indigodruck muss auf die Lehr- und Handbücher der technologischen Chemie verwiesen werden.

Man erkennt das Indigblau auf gefärbten oder gedruckten Stoffen an seiner Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und nicht oxydirend wirkende Säuren, während die Farbe durch Chlor, Salpetersäure und Chromsäure zerstört wird. Reducirende Mittel, wie unterschweflige (hydroschweflige) Säure u. s. w. entfärben die Faser. Taucht man die Stoffe in eine alkalische Lösung von Zinnhydroxydul, so entfärben sie sich, und die Lösung nimmt die Eigenschaft an, sich an der Luft zu bläuen. Bei Behandlung des gefärbten Gewebes mit rauchender Schwefelsäure er-

hält man eine Lösung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtration die Eigenschaften des Sächsischblaus zeigt.

Behandelt man feingepulverten Indigo mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, so entsteht das Sächsischblau (Indigodisulfosäure). Wird nach mehrtägigem Stehen mit Wasser verdünnt, so fällt die daneben gebildete Indigomonosulfosäure aus und kann durch Filtration getrennt werden. Die Lösung enthält ausser dem Sächsichblau noch die löslichen Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf die im Indigo dem Blau beigemengten Stoffe. Um das Sächsischblau von den Verunreinigungen zu befreien, bedient man sich des sogen. Abziehens. Man legt in die Lösung reine, entfettete Schafwolle in losen Flocken, welche die Farbstoffe fast vollständig aufnimmt. Die blau gefärbte Wolle wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit Wasser digerirt, das etwas Alkali gelöst enthält. Das Sächsischblau löst sich hierbei auf, während die beigemengten Verbindungen in der Wolle zurückbleiben. Die blaue Flüssigkeit heisst abgezogene Composition. Die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung wird vorzüglich zum Färben von feinen Schafwoll- und Seidenwaaren benutzt. Die Farben besitzen nicht den Grad der Echtheit des Küpenblaus. Zur Pflanzenfaser haben die Indigosulfosäuren keine Verwandtschaft.

Jetzt verwendet man statt der Sächsischblauauflösung gewöhnlich ein Präparat, welches unter dem Namen Indigcarmin (auflösliches Indigblau, gefällter Indigo, blauer Carmin, Cörulein) in den Handel kommt. Derselbe wird durch Behandeln der Indigoauflösung in Schwefelsäure mit Kochsalz, Potasche, Soda u. s. w. erhalten. Dabei werden die Alkalisalze der Sulfosäuren gebildet, welche in Salzlösungen unlöslich sind und daher durch überschüssig zugesetztes Salz abgeschieden und durch Filtration abgetrennt werden können. Der Indigcarmin kommt meist teigartig, aber auch in fester, trockner Form in den Handel. Gut ausgewaschener und trockner Indigcarmin wird in der Technik auch wohl Indigotin genannt. Im getrockneten Zustande ist der Carmin dunkelblau und besitzt ein um so mehr kupferglänzendes Aussehen, je mehr Indigomonosulfosäure er enthält. Eine stark röthlich färbende Sorte ist der sogen. Pensélack. Beim Färben mit Indigcarmin kann man die Lösung desselben mit einer Säure versetzen. In alkalischer Lösung wird der Farbstoff von der Faser nicht aufgenommen. Indessen benutzt man gewöhnlich statt der freien Säure Alaun. Der Indigcarmin wird sowohl allein zum Blaufärben als zusammen mit anderen Farbstoffen zur Erzeugung anderer Farben (Grün, Braun, Schwarz u. a.) benutzt. Auch beim Druck findet er Verwendung.

Es ist leicht, den Farbstoff auf den Geweben zu erkennen, da man ihn durch ein warmes, alkalisches Bad abziehen kann und er durch Oxydationsmittel, sowie durch unterschwefligsaures (hydroschwefligsaures) Natron, concentrirte kaustische Natronlösung entfärbt wird, hingegen in Säuren haltbar ist.

In der Bleicherei, namentlich der Wollbleicherei, findet der Indigcarmin als Mittel zum Anblauen Verwendung. Auch die Indigomonosulfosäure (Purpurschwefelsäure) resp. deren Natriumsalz (rother Indigcarmin) kann in der Färberei benutzt werden. In Gegenwart von wenig überschüssiger Salzsäure erhält man damit auf Wolle ein dem Küpenblau sehr ähnliches Blau, und durch nachheriges Passiren durch ein alkalisches Bad kann man sehr schöne violette und rothe Farbtöne erzielen (7).

RÜGHEIMER.

Indium.*) Als REICH und RICHTER im Jahre 1863 in einer Freiberger Blende nach dem einige Zeit vorher entdeckten Metall Thallium suchten, fanden sie bei

*) 1) REICH u. RICHTER, Journ. pr. Chem. 89, pag. 441; 90, pag. 175; 93, pag. 480. 2) HOPPE-SEYLER, Ann. 140, pag. 247. 3) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 98, pag. 26; Polyt. Notizbl. 1869, pag. 161. 4) CL. WINKLER, Journ. prakt. Chem. 94, pag. 1; 95, pag. 414; 98, pag. 344; 102, pag. 273. 5) K. J. BAYER, Ann. 158, pag. 372. 6) WESELSKY, Journ. prakt. Chem. 94, pag. 443. 7) WINKLER, Journ. pr. Chem. 94, pag. 414. 8) STOLBA, DINGL. 198, pag. 223. 9) R. MEYER, Ann. 150, pag. 429; Zeitschr. f. Chem. 4, pag. 150 u. 429. 10) WINKLER, Journ. pr. Chem. 102, pag. 278. 11) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125. 12) DITTE, Compt. rend. 72, pag. 858. 13) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 1. 14) SCHRÖTTER, Journ. pr. Chem. 95, pag. 442. 15) V. MEYER u. C. MEYER, Ber. 12 (1879), pag. 609. 16) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 209. 17) RÖSSLER, Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 13. 18) NILSON u. PETTERSSON, Ber. 13, pag. 1459.

der spectroskopischen Untersuchung eine bisher nicht beobachtete, schöne indigblaue Linie. Sie schlossen daraus auf die Anwesenheit eines neuen Metalls. Es gelang ihnen in der That dasselbe zu isoliren, und sie nannten es wegen der blauen Spectrallinie Indium (1).

Vorkommen und Darstellung. Das Indium kommt in äusserst geringer Menge in einigen Zinkblenden vor. Nach RICHTER enthält die Freiberger Blende aus der Grube Himmelfahrt in 100 Kgrm. nur 25—40 Grm. davon. Wolfram enthält neben Spuren Zink auch bisweilen Indium [HOPPE-SEYLER (2)]. Auch zinkischer Hüttenrauch kann Indium enthalten. BÖTTGER (3) fand in solchem von der Juliushütte bei Goslar auf 100 Kgrm. gegen 100 Grm. Indium. Verhältnissmässig am reichsten daran ist das Freiberger Zink, welches aus den indiumhaltigen Blenden dargestellt worden ist; jedoch ist der Gehalt daran sehr verschieden; während REICH und RICHTER denselben auf 100 Grm. in 100 Kgrm. Zink schätzen, giebt CL. WINKLER 45 Grm. und R. MEYER nur 14 Grm. an.

Das Freiberger Zink, welches ausser den Spuren Indium noch Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen und Eisen enthält, wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt. Man lässt diesen mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit beim Siedepunkt mit der Zinklösung in Berührung. Der schwammige Niederschlag enthält dann neben Zink alle die begleitenden Metalle.

Nach dem Verfahren von REICH und RICHTER löst man diesen Rückstand in Salpetersäure. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der grösste Theil des Bleis als Sulfat ausgefällt. Dann verdünnt man mit viel Wasser und behandelt die schwach saure Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, welches den Rest Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen, Indium und etwas Zink und Eisen niederschlägt. Die Schwefelmetalle werden in Salzsäure gelöst, und nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs wird die filtrirte Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Dadurch fallen Indium- und Eisenoxyd aus, welche etwas Zink- und Cadmiumoxyd mitreissen. Man entfernt diese durch Auflösen der Oxyde in Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak. Nach mehrfacher Wiederholung hat man ein Gemisch von Indiumoxyd und Eisenoxyd.

WINKLER (4) hat folgendes Verfahren zur Gewinnung dieses Oxydgemisches angegeben. Der schwammige Rückstand wird in einer Porzellanschale mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die Masse erhitzt sich stark, worauf das Sulfatgemenge noch im Tiegel geglüht wird. Das weisse Sulfatgemisch wird mit Wasser ausgekocht, wobei das Bleisulfat ungelöst zurückbleibt. Die Lösung der Sulfate des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Eisens und Indiums wird mit Ammoniak versetzt, welches Indiumoxyd und Eisenoxyd ausfällt. Durch wiederholtes Lösen und Fällen werden geringe Mengen Zink und Cadmium beseitigt.

Wenn das Zink viel Eisen enthält, so neutralisirt man die salpetersaure Lösung des oben erwähnten Metallschwamms, nachdem die grösste Menge Blei durch Schwefelsäure ausgefällt ist, genau mit Natriumcarbonat. Die verdünnte neutrale Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die von den Sulfiden getrennte, wieder sauer gewordene Lösung enthält aber noch Indium. Man neutralisirt wiederum mit Soda und wiederholt die Fällung. Der Niederschlag der Sulfide, welcher nur wenig Eisen enthält, wird wie vorhin behandelt.

Empfehlenswerth ist das von K. J. BAYER (5) angegebene Verfahren. Danach wird der Lösungsrückstand geschlämmt, um ungelöst gebliebenes Zink abzutrennen. Dann setzt man dem Schlamm einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, um etwa vorhandenes basisches Chlorzink zu lösen, und bringt den Rückstand mit Salpetersäure in Lösung, setzt Schwefelsäure zu, dampft ein, bis alle Salpetersäure verjagt ist, und verdünnt mit Wasser, wobei der grösste Theil des Bleisulfats ungelöst bleibt. Die Lösung wird wie oben mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Die salzsaure Lösung der Oxydhydrate wird mit Natriumbisulfit versetzt und gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Dadurch wird alles Indium als Sulfit in Form eines feinen krystallinischen Pulvers gefällt, welches völlig frei von Kupfer, Cadmium, Eisen und Zink ist. Damit sich durch Einwirkung der Luft kein Eisenhydroxyd abscheiden könne, filtrirt man zweckmässig in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Zur ganz sicheren Reinigung löst man noch einmal in saurem schwefligsaurem Natrium und fällt durch Kochen. Das Sulfit kann, weil auch Bleilösungen durch schwefligsaures Natrium gefällt werden, und der Indiumniederschlag leicht

Alkali mit niederreisst, noch Blei und Natrium enthalten. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, löst man das Sulfit in wässriger schwefliger Säure, wobei das Bleisulfit zurückbleibt. Durch Kochen der Lösung scheidet sich das Indiumsalz frei von Natrium aus.

Wenn man Blende verarbeiten will, so stellt man nach REICH und RICHTER eine salpetersaure Lösung her, fällt mit Schwefelwasserstoff, behandelt das Filtrat mit Salpetersäure, um das Eisen in Oxydhydrat überzuführen, und versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss, wodurch das Zink grösstentheils gelöst wird. Der das Indium enthaltende Niederschlag von Eisenoxyd und Zinkoxyd wird in Essigsäure gelöst. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff das noch vorhandene Zink, alles Indium und etwas Eisen. Die Sulfide werden in Salzsäure und Salpetersäure gelöst, und durch Ammoniak werden die Hydroxyde des Indiums und Eisens aus der Lösung gefällt.

Nach dem Verfahren von WESELSKY (6) wird die Blende geröstet und dann mit salpetersäurehaltiger Salzsäure behandelt. Die Lösung wird genau mit Soda neutralisirt. Man fügt dann Natriumthiosulfat hinzu und kocht, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Ohne den schwarzen Niederschlag zu filtriren, setzt man Bariumcarbonat zu, welches das Indium, aber nicht das Eisen ausfällt. Den Niederschlag, welcher das Indium und die Sulfide von Blei, Kupfer, Arsen und etwas Eisen enthält, löst man in Salzsäure, fällt dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff, und behandelt das Filtrat mit Bariumcarbonat, wodurch mit Spuren Eisen und Zink verunreinigtes Indiumcarbonat ausfällt.

Nach WINKLER (7) enthält die bei Dunkelrothglut geröstete Blende neben Zinksulfat alles Indium als Sulfat und sonst wenig in Wasser lösliche Metallsalze. Die wässrige Lösung wird mit granulirtem Zink versetzt und zum Sieden erhitzt. Dadurch wird metallisches Indium, verunreinigt durch Kupfer, Cadmium und Blei, ausgefällt. Die Reindarstellung wird nach einem der obigen Verfahren ausgeführt.

STOLBA (8) mischt die fein gepulverte Blende mit 10 ℔ gebranntem Gips und formt mit Wasser ½ Zoll dicke Scheiben aus dem Gemisch, sticht Löcher in dieselben und unterwirft sie dann nach vorläufiger Trocknung der Röstung. Die okergelben Kuchen werden dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, und aus der Lösung wird mittelst Zinks unreines Indium ausgefällt.

Nach den meisten der obigen Methoden erhält man das Indium als Oxyd im Gemisch mit Eisenoxyd, bisweilen auch noch mit Spuren von Zink und Blei.

Um das Indium vom Eisen zu trennen, wandten REICH und RICHTER die etwas umständliche Methode der fractionirten Fällung an, welche darauf beruht, dass aus der salzsauren Lösung der Oxyde durch Ammoniumcarbonat oder Soda zunächst das Eisen gefällt wird. WINKLER benutzt zur Trennung die Thatsache, dass durch kohlensaures Barium das Indiumoxyd, nicht aber das Eisenoxydul gefällt wird. Die Lösung der Oxyde in Salzsäure wird mit schwefliger Säure behandelt, um das Eisenoxyd zu reduciren. Das Indium wird dann durch Behandlung mit Bariumcarbonat bei Abschluss der Luft als basisches Salz gefällt. Durch Wiederholung der Operation erhält man es frei von Eisen; es geht durch Glühen in reines Indiumoxyd über.

Man kann auch von dem Umstand Gebrauch machen, dass durch Schwefelwasserstoff das Indium aus neutraler Lösung vollständig, das Eisen nicht gefällt wird.

Nach R. MEYER (9) wird das eisenhaltige Oxyd in Schwefelsäure gelöst. Man neutralisirt die erwärmte Lösung nahezu vollständig durch Sodazusatz und setzt dann Cyankaliumlösung zu. Der anfangs entstehende voluminöse Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Reagens auf. Man verdünnt auf das Zehnfache und erhitzt zum Sieden. Das Indiumcyanid wird zersetzt, und es scheidet sich amorphes, leicht auswaschbares Indiumhydroxyd aus, während das Eisen in Lösung bleibt.

Nach BAYER (5) wird das rohe Oxyd in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit versetzt und zum Sieden erhitzt. Wenn keine schweflige Säure mehr entwickelt wird, ist das Indium als basisches Sulfit, $In_2(SO_3)_3 + In_2(OH)_6 + 5H_2O$, gefällt. Durch Glühen desselben, event. nach nochmaligem Lösen in wässriger schwefliger Säure und Fällen durch Kochen der Lösung, erhält man Indiumoxyd gemischt mit etwas metallischem Indium.

Um das Metall aus dem wasserfreien Oxyd darzustellen, glüht man dieses im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom. Nach WINKLER (10) kann man die Reduction auch durch Natrium be-

wirken. Das fein gepulverte Oxyd wird mit dem gleichen Gewicht in Scheibchen zerschnittenem Natrium gemischt, und das Gemisch in einem geräumigen Tiegel unter einer Kochsalzdecke geglüht. Der Porzellantiegel steht zweckmässig in einem grösseren Thontiegel. Schon bei mässiger Temperatur tritt eine heftige Reaction ein, worauf noch allmählich bis zu Dunkelrothgluth erhitzt wird. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Metall unter Cyankalium zusammengeschmolzen. Durch nochmaliges Schmelzen des zerkleinerten Metalls unter Soda erhält man es frei von Natrium.

Eigenschaften. Das Indium ist ein weisses Metall, dessen Farbe zwischen der des Silbers und des Platins steht. Es ist weicher als Blei, sehr ductil und lässt sich gut poliren. Ueber seine Krystallisation ist nichts bekannt. Sein Volumgewicht ist nach REICH u. RICHTER 7·11—7·147, nach WINKLER 7·362—7·421 bei 16·8°. Der lineare Ausdehnungscoefficient ist von FIZEAU (11) bei 40° zu 0·0000417, zwischen 0 und 100° im Mittel zu 0·0000459 bestimmt worden. Es schmilzt leichter als Zinn, nach WINKLER schon bei 176°, ist aber schwerer flüchtig als Zink, nach WINKLER selbst bei der Schmelztemperatur des Glases noch nicht destillirend; DITTE (12) giebt allerdings an, dass es sich bei Rothgluth verflüchtige. Die specifische Wärme ist nach BUNSEN (13) 0·05695 zwischen 0 und 100°. Das Indium ist elektronegativ in Bezug auf Cadmium und Zink [SCHRÖTTER (14)]. Diese beiden Metalle scheiden es also aus seinen Lösungen aus.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nicht im Sauerstoff oder an der Luft, nur sehr langsam bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Kohlensäure. Beim Erhitzen auf Rothglut an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme unter Bildung von bräunlichem Rauch, der sich zu gelbem Oxyd verdichtet. Wasser wird durch Indium selbst bei Siedetemperatur nicht zersetzt. Mit Schwefel verbindet es sich erst bei einer der Rothgluth naheliegenden Temperatur. Auch Chlor bildet bei dieser Temperatur unter Flammenerscheinung ein weisses Chlorür damit, während es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam einwirkt. Aehnlich verhält es sich gegen Brom und Jod. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein Sulfat unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure greift es lebhaft an, indem Stickoxyd frei wird. Essigsäure löst es nicht, wohl aber Oxalsäure (WINKLER).

Ueber das Atomgewicht des Indiums liegen, wenn wir ältere Angaben von REICH und RICHTER, sowie von WINKLER beiseite lassen, Bestimmungen von letzterem vor, welcher aus dem Oxyd die Zahl 113·3, bei der Zersetzung von Natriumgoldchlorid durch metallisches Indium 113·46 fand, ferner von BUNSEN, der durch Umwandlung des Metalls zu Oxyd die Zahl 113·56 erhielt. Die mittlere Zahl 113·4, und nicht etwa die Hälfte oder ein Drittel oder ein Multiplum derselben, entspricht auch der von BUNSEN ermittelten specifischen Wärme 0·05695, indem das Produkt dieser Zahlen = 6·458, also ungefähr dieselbe Zahl der Atomwärme ist, welche aus dem Atomgewicht jedes festen Elements und seiner specifischen Wärme resultirt. Wenn das Atomgewicht nicht 38 (entsprechend einem Oxyd In_2O), noch 76 (Oxyd InO), noch 152 (Oxyd InO_2), noch 190 (Oxyd In_2O_5) ist, sondern rund 114 (Oxyd In_2O_3) ist, so erhält das Metall seinen Platz in der periodischen Reihe an der Seite des Aluminiums; es ist wie dieses vierwerthig, und das Doppelatom ist sechswerthig. Dem widerspricht allerdings die von V. MEYER und C. MEYER (15) ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Indiumchlorids, welche die Zahl 7·87 ergab. Diese entspricht der für die Formel $InCl_3$ berechneten Dampfdichte 7·60, ist dagegen von der aus der Formel In_2Cl_6 folgen-

den Zahl 15·20 sehr verschieden. Danach würde das Indium dreiwerthig sein. Wir haben hier einen Fall, in welchem die aus dem AVOGADRO'schen Gesetze gezogenen Folgerungen den sich aus dem Gesetz der specifischen Wärmen ergebenden anscheinend widersprechen. Durch die Annahme, dass in hohen Wärmegraden das Molekül In_2Cl_6 in $InCl_3$ zerfällt, wird der Widerspruch gelöst. Die durch das periodische System ausgedrückten Eigenschaften der Elemente sprechen übrigens entscheidend für die Analogie des Indiums mit dem Aluminium.

Verbindungen mit Sauerstoff und mit Schwefel.

1. Indiumoxydul, In O, erhält man, wenn Indiumoxyd im Wasserstoffstrom auf etwa 300° erhitzt wird, bis es eine tief schwarze Farbe angenommen hat und sich kein Wasser mehr entwickelt. Das lockere Pulver ist sehr pyrophorisch und verglimmt an der Luft zu Indiumoxyd.

2. Indiumoxyd, In_2O_3, wird durch gelindes Glühen des aus Indiumsalzlösungen mittelst Ammoniaks gefällten Indiumhydroxyds erhalten, ferner durch stärkeres Glühen des Carbonats oder Nitrats, durch Verbrennen des Metalls oder Oxyduls.

Das Indiumoxyd ist strohgelb, in der Hitze rothbraun. Spuren von Eisen ertheilen ihm eine dunklere Farbe. Ganz reines Indiumoxyd scheint weiss zu sein. Es ist unschmelzbar und nicht flüchtig. Es löst sich langsam in Säuren, leicht beim Erwärmen. Sein Volumgewicht ist nach NILSON und PETTERSSON (18) 7·179; seine specifische Wärme 0·0807. Da das Moleculargewicht von $In_2O_3 = 274·8$ ist so ist die Molecularwärme = 22·17, also gleich der der Thonerde. Durch Natrium wird es leicht zu Metall reducirt; die Reduction mit Kohle erfordert eine weit höhere Temperatur. Wenn es im Wasserstoffstrom erhitzt wird, so beginnt bei 190—200° Wasser zu entweichen, indem das Oxyd grünlichblau wird. Bei Steigerung der Temperatur nimmt es eine graue Farbe an, und bei 300° ist es schwarz geworden, indem die Wasserentwicklung aufhört. In dieser Phase hat die Masse die Zusammensetzung InO (s. oben 1). Bei stärkerem Erhitzen beginnt die Wasserentwicklung von neuem, und die Reduction schreitet bis zur Metallbildung vor.

3. Indiumhydroxyd, $In_2(OH)_6$, wird durch Fällung von Indiumsalzlösungen mittelst Ammoniaks erhalten. Der weisse, voluminöse Niederschlag gleicht dem Thonerdehydrat. Durch Erhitzen auf Rothgluth geht es in hartes, hellgelbes, fast weisses Oxyd über. Wenn der Niederschlag bei der Siedetemperatur der Lösung erzeugt wird, so ist derselbe körnig und schwer und setzt sich rasch ab. Dasselbe bildet nach dem Trocknen leicht zerreibliche Stücke, die beim Glühen ein erbsengelbes Oxyd hinterlassen. Das Hydroxyd ist unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Kali und Natron.

4. Indiumsulfid, In_2S_3. Indium vereinigt sich direkt mit Schwefel in der Glühhitze, indem sich unter Wärmeentwicklung ein braunes, amorphes Sulfid bildet. Dasselbe entsteht auch, wenn Indiumoxyd mit Schwefel geglüht wird. Beim Erhitzen eines Gemisches von fein gepulvertem Indiumoxyd, Schwefel und Natriumcarbonat findet man nach langsamem Erkalten des Tiegels und Behandlung der Schmelze mit Wasser glänzende, dem Musivgold ähnliche Blättchen, deren gelbe Farbe einen Stich ins Grüne zeigt. Endlich entsteht gelbes oder braunes Sulfid, wenn man das durch Fällung erhaltene Indiumsulfhydrat trocknet.

Das wasserfreie Indiumsulfid bildet je nach der Darstellung entweder ein amorphes, braunes oder gelbes Pulver, oder glänzende, grüngelbe Schuppen. Es

ist in der Wärme weder schmelzbar, noch flüchtig. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Indiumoxyd.

Es ist unlöslich in Wasser. Es bildet indess ein Sulfhydrat und mit den Schwefelalkalien sowie mit Schwefelsilber Sulfosalze [R. SCHNEIDER 16)].

Indiumsulfhydrat wird mittelst Schwefelwasserstoffs aus den neutralen oder schwach sauern Lösungen der Indiumsalze gefällt. Auch essigsaure Lösungen, selbst wenn sie stark sauer sind, werden durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt. Das Sulfhydrat ist gelb; es löst sich in geringer Menge in siedender Ammoniumsulfhydratlösung, ebenso in Schwefelkalium- und Schwefelnatriumlösung zu einem farblosen Doppelsulfid (R. MEYER).

Schwefelwasserstoff-Schwefelindium wird aus einer neutralen Indiumsalzlösung durch gelbes Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium als weisser Niederschlag gefällt. Aus der Lösung von gelbem Schwefelindium in Ammoniumsulfhydrat scheidet es sich beim Erkalten derselben aus. Es bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen unter Schwefelwasserstoffentwicklung in gelbes Sulfid übergeht. Säuren zersetzen es ebenso und lösen dann das Sulfid. Es löst sich in gelbem Schwefelammon, aber nicht in Kaliumsulfhydrat.

Kaliumindiumsulfid $K_2In_2S_4$ entsteht nach SCHNEIDER durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Indiumoxyd, 6 Thln. Schwefel und 6 Thln. Potasche. Beim Auslaugen der Masse mit Wasser bleiben hyazintrothe, quadratische Blättchen. Wenn man dieselben mit Silbernitrat-Lösung übergiesst, so werden sie schwarz und gehen über in Silberindiumsulfid $Ag_2In_2S_4$.

Natriumindiumsulfid entsteht in ähnlicher Weise wie das Kaliumdoppelsulfid. Die Schmelze giebt mit Wasser eine braune Lösung, aus welcher sich gelbe Flocken von der Zusammensetzung $Na_2In_2S_4 + H_2O$ abscheiden. Durch Entwässern in der Wärme bilden sie braunes, wasserfreies Doppelsulfid, $Na_2In_2S_4$.

Halogenverbindungen.

Indiumchlorid, In_2Cl_6, entsteht durch Erhitzen des Metalls im Chlorstrom auf Dunkelrothgluth. Bei höherer Temperatur bildet sich eine braune Masse, welche wahrscheinlich Chlorür, $InCl_2$, ist. Auch beim Erhitzen des Oxyds oder besser eines Gemisches von Indiumoxyd und Kohle im Chlorstrom entsteht das Chlorid.

Es bildet weisse, glänzende Blättchen, welche bei Temperaturen über 440°, ohne zu schmelzen, sublimiren. Eine Spur Eisen färbt sie gelb (WINKLER). Nach V. u. C. MEYER ist die Verdampfung erst bei lebhafter Rothgluth vollständig. Die Dampfdichte wurde dabei zu 7·87 bestimmt. Dieses Volumgewicht (berechnet 7·60) entspricht dem Molekül $InCl_3$. Es harmonirt dies nicht mit den Dampfdichten der Chloride des Eisens und Aluminiums, Fe_2Cl_6 und Al_2Cl_6 (s. pag. 327).

Das Indiumchlorid ist zerfliesslich und löst sich unter Zischen in Wasser. Aus der wässrigen Lösung erhält man es nur schwierig durch Verdampfung in Krystallen, es bildet leicht dabei unter Chlorwasserstoffentwicklung ein Oxychlorid. Durch Natrium wird es unter heftiger Reaction reducirt. Es bildet mit Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorlithium und Platinchlorid krystallisirende Doppelchloride.

Kaliumindiumchlorid, In_2Cl_6, $6KCl + 3H_2O$, krystallisirt beim Eindampfen einer Lösung entsprechender Mengen der Chloride. Es bildet schöne, quadratische Prismen.

Indiumbromid, In_2Br_6, entsteht, wenn man über das mässig erwärmte Metall einen Strom von mit Bromdampf beladener Kohlensäure leitet. Das Bromid sublimirt in weissen Blättchen, welche leicht in Wasser löslich sind. Beim Erhitzen von Indiumoxyd in Bromdampf scheint ein weisses, amorphes, nicht flüchtiges Oxybromid zu entstehen.

Indiumjodid, In_2J_6, entsteht unter starker Wärmeentwicklung bei schwachem Erwärmen von Indium und Jod. Gelbe Krystallmasse, die leicht zu einer braunrothen Flüssigkeit schmilzt (R. MEYER).

Sauerstoffhaltige Salze.

Indiumnitrat, $In_2(NO_3)_6 + 9H_2O$. Salpetersäure löst sowohl Indium als auch Indiumoxyd mit Leichtigkeit auf. Aus der sauren Lösung krystallisiren beim Eindampfen lange, farblose Nadeln, aus der nicht sauren zerfliessliche, dünne Blättchen, die in Wasser und auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslich sind. Auf 100° erhitzt, verlieren die Krystalle 6 Mol. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich auch salpetrige Dämpfe, und es hinterbleibt ein basisches Nitrat. Bei Rothglut wird es zu gelbem Indiumoxyd.

Indiumsulfat, $In_2(SO_4)_3$. Das Indium löst sich langsam in Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung. Wird diese Lösung oder die von Indiumoxyd oder -hydroxyd in Schwefelsäure bei Gegenwart überschüssiger Säure eingedampft, so erhält man ein saures Sulfat in Form eines dicken Syrups. WINKLER hat allerdings einmal weisse Krystalle erhalten und R. MEYER eine zerfliessliche, krystallinische Masse, der er die Zusammensetzung $In_2(SO_4)_3$, $H_2SO_4 + 8H_2O$ zuschreibt.

Wenn die syrupöse Substanz geglüht wird, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, so hinterbleibt als weisses, sehr hygroskopisches Pulver, das neutrale Sulfat $In_2(SO_4)_3$. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf 100° erhält man ein gummiartiges Salz mit 9 Mol. H_2O.

Indiumalaune. Wenn die Lösung des Indiumsulfats mit der Lösung eines Alkalisulfats vermischt und verdampft wird, so ergeben sich Doppelsulfate. Mit Kaliumsulfat entstehen wenig deutliche Krystalle von der Formel $K_2In_2(SO_4)_4 + 8H_2O$, mit Natriumsulfat $Na_2In_2(SO_4)_4 + 8H_2O$. Aus der zum Sieden erhitzten Lösung scheiden sich basische Doppelsulfate aus: $2In_2(SO_4)_3$, $K_2SO_4 + 6H_2O$.

Das Ammonium-Indiumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, $In_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, ist ein wirklicher Alaun, insofern das Salz schöne, farblose Oktaëder mit 24 Mol. Krystallwasser bildet. Bei 16° löst 1 Thl. Wasser 2 Thle., bei 30° 4 Thle. des Salzes, bei 36° in jedem Verhältniss, da das Salz schon bei dieser Temperatur in seinem Krystallwasser schmilzt. Bei weiterem Verdunsten dieser Lösung krystallisiren monokline Prismen von der Zusammensetzung $(NH_4)_2In_2(SO_4)_4 + 8H_2O$ [RÖSSLER (17)].

Indiumsulfit. Ein basisches Salz, $In_2(SO_3)_3$, $In_2O_3 + 8H_2O$ oder $In_2(SO_3)_3$, $In_2(OH)_6 + 5H_2O$, ist von C. BAYER (5) durch Kochen der Lösung eines Indiumsalzes mit überschüssigem Natriumbisulfit als unlöslicher Niederschlag dargestellt worden. Auf 100° erwärmt, verliert es 3 Mol. Wasser; bei 260° wird alles Wasser verjagt; bei 280° wird das wasserfreie Salz zerstört und liefert Indiumoxyd, gemischt mit etwas Oxydul oder Metall. Das fein krystallisirende Sulfit löst sich nicht in Wasser, leicht aber in wässrigen Säuren, auch in schwefliger Säure und kann desshalb zur Trennung des Indiums von anderen Metallen benutzt werden.

Indiumcarbonat fällt als weisser, in Kalium- und Natriumcarbonat unlöslicher, in Ammoncarbonat löslicher Niederschlag aus Indiumsalzlösungen, wenn sie mit kohlensauren Alkalien versetzt werden. Metallisches Indium überzieht sich an der Luft mit einer dünnen, weissen Haut von Carbonat; diese Bildung geht langsamer vor sich, als beim Zink und Cadmium.

Indiumphosphat wird durch Natriumphosphat aus Indiumsalzlösungen als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt.

Reactionen der Indiumsalze.

Schwefelwasserstoff fällt Indiumlösungen bei Gegenwart einer starken Säure nicht; sind die Lösungen aber nur schwach sauer oder stark verdünnt, so fällt gelbes Schwefelindium aus. Die essigsaure Lösung wird vollständig gefällt. Das Indiumsulfid ist kalt unlöslich in Ammoniumsulfhydrat, etwas löslich darin in der Wärme; aus der Lösung scheidet sich weisses Sulfhydrat ab.

Schwefelammon fällt weisses, voluminöses Indiumsulfhydrat, welches in farblosem Schwefelammonium unlöslich, in gelbem dagegen beim Erwärmen löslich ist. Durch Einwirkung von Essigsäure wird es zu gelbem Indiumsulfid.

Kalium- oder Natriumhydrat fällen weisses Indiumhydroxyd, das sich im Ueberschuss des Reagens auflöst. Die Lösung trübt sich bald unter Abscheidung von Hydroxyd; beim Sieden tritt vollständige Fällung ein, ebenso auf Zusatz von Salmiak.

Ammoniak fällt Hydroxyd, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Bei Gegenwart von Essigsäure oder Weinsäure tritt keine Fällung ein.

Kohlensaure Alkalien fällen weisses, gallertartiges Indiumcarbonat, das in kohlensaurem Ammoniak löslich ist und aus der Lösung durch Kochen wieder abgeschieden wird.

Bariumcarbonat fällt schon bei kalter Digestion alles Indium aus seinen Lösungen in Form eines basischen Salzes. Hierauf beruht eine Trennungsmethode des Indiumoxyds vom Zinkoxyd, Eisenoxydul, Mangan-, Kobalt- und Nickeloxydul.

Natriumphosphat bewirkt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der in Alkali löslich ist.

Oxalsäure und oxalsaure Alkalien bringen in concentrirten neutralen Lösungen einen krystallinischen Niederschlag von Indiumoxalat hervor; die Fällung ist indessen unvollständig.

Essigsaures Natrium fällt aus den neutralen Lösungen, besonders in der Wärme, basisches Salz.

Ferrocyankalium fällt weisses Ferrocyanindium; Ferricyankalium, sowie Rhodankalium und Kaliumbichromat fällen nicht.

Neutrales Kaliumchromat bringt in neutralen Lösungen einen gelben, in Essigsäure löslichen Niederschlag hervor.

Natriumthiosulfat fällt aus neutralen siedenden Lösungen ein Gemisch von Indiumsulfit und Schwefel. Durch andauerndes Kochen geht jenes in basisches Sulfat über. In sauren Lösungen wird nur wenig Indium als gelbes Sulfit gefällt. Aus essigsaurer Lösung wird das Indium völlig als basisches Sulfat niedergeschlagen (Winkler).

Natriumbisulfit fällt bei Siedetemperatur quantitativ das Indium als krystallinisches basisches Sulfit, löslich in wässriger schwefliger Säure.

Cyanwasserstoff fällt nicht die essigsauren Indiumlösungen. Unterschied von Zink und Cadmium.

Cyankalium fällt weisses, im Ueberschuss der Reagens leicht lösliches Indiumcyanid. Aus der stark verdünnten Lösung scheidet sich allmählich, rasch beim Kochen alles Indium als Hydroxyd ab. Dies Verhalten lässt sich zur Trennung des Indiums von Eisen benutzen.

Die Indiumverbindungen färben die Flamme blauviolett. In der Lötrohrflamme auf Kohle mit Soda erhitzt, werden sie zu weissen Metallkügelchen reducirt, die, in der Oxydationsflamme erhitzt, einen in der Wärme braunen, kalt hellgelben Beschlag liefern. Mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, geben die Indiumverbindungen graue Perlen.

Die durch Indium blauviolett gefärbte Flamme giebt im Spectroskop zwei prachtvolle Linien, von denen die eine stärkere im Indigo liegt und nach THALÈN der Wellenlänge $\lambda = 450{\cdot}95$ Milliontel Millim. entspricht, die zweite, violette der Wellenlänge $\lambda = 410{\cdot}10$ Mill. Millim.

Nach SCHRÖTTER und KOEHLER kommen diesen entsprechende schwarze Linien im Sonnenspectrum nicht vor. Danach würde Indium kein Bestandtheil der Sonne sein.

Das Indiumspectrum enthält noch einige andere, weniger intensive Linien.

Durch die Spectralanalyse lassen sich die geringsten Mengen Indium nachweisen. Nach HOPPE-SEYLER (2) verfährt man zweckmässig so, dass man 1 Grm. gepulvertes Erz mit Königswasser kocht, dann die durch Soda neutralisirte und filtrirte Lösung mit essigsaurem Natrium versetzt und mittelst Schwefelwasserstoff ausfällt. Der Niederschlag, wesentlich Zinksulfid, wird in verdünnter Salzsäure gelöst und wiederum gefällt. Das jetzt erhaltene Sulfid kann direkt in die Flamme gebracht werden, oder es wird besser vorher mit Salzsäure befeuchtet.

Die zur analytischen Trennung des Indiums von andern Metallen geeigneten Methoden ergeben sich aus den oben zur Gewinnung desselben beschriebenen Verfahren. Man bestimmt es als Oxyd oder Sulfid oder schwefligsaures Salz. Die Fällung des Indiums als letzteres empfiehlt sich besonders zur Trennung von Eisen.

RUD. BIEDERMANN.

Jod,*) J = 127, wurde entdeckt in den Laugen des Varec von B. COURTOIS (1), einem Salpetersieder zu Paris, der Mitte 1812 Mittheilung von seiner Entdeckung machte an CLÉMENT und DÉSORMES und dieselben einlud zur Fortsetzung der

---

*) 1) Ann. de Chim. 88, pag. 304. 2) Jahresber. 1849, pag. 251. 3) KUHLMANN, WAGNER's Jahresb. 1873, pag. 303. 4) Jahresb. 1850, pag. 268; 1853, pag. 329; 1864, pag. 866. 5) Chem. News 25, pag. 196, 231. 6) Jahresber. 1877, pag. 1043. 7) STEFFENS, Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, pag. 50. 8) Jahresber. 1866, pag. 703; 1872, pag. 187. 9) Jahresber. 1882, pag. 1231. 10) ZENGER, WAGNER's Jahresber. 1875, pag. 446. 11) FEHLING, Jahresber. 1850, pag. 268. 12) Jahresber. 1851, pag. 319; 1866, pag. 703; WAGNER's Jahresber. 1876, pag. 429; Compt. rend. 82, pag. 128. 13) Jahresber. 1877, pag. 1136; DINGL. polyt. Journ. 226, pag. 85. 14) WAGNER's Jahresber. 1879, pag. 332. 15) PELLIEUX, DINGL. polyt. Journ. 230, pag. 57. 16) Ber. 1878, pag. 253. 17) WAGNER's Jahresber. 1881, pag. 297. 18) DUBREUIL, WAGNER's Jahresber. 1879, pag. 332. 19) Bull. soc. chim. 34, pag. 197. 20) WAGNER's Jahresber. 1880, pag. 330. 21) STANFORD, Jahresb. 1862, pag. 661. 22) COLLET u. DE LAVILLASSE, WAGNER's Jahresber. 1874, pag. 373. 23) STANFORD, WAGNER's Jahresb.er 1877, pag. 350. 24) LUCHS, DINGL. polyt. Journ. 162, pag. 375. 25) MORRIS (PELLIEUX u. MAZÉ-LAUNAY), Ber. 1872, pag. 736. 26) LAUROY, DINGL. polyt. Journ. 192, pag. 172. 27) R. WAGNER, DINGL. polyt. Journ. 162, pag. 77. 28) WAGNER's Jahresb. 1876, pag. 428; Ber. 1875, pag. 1468. 29) GUYARD, Ber. 1874, pag. 1040. 30) WAGNER's Jahresb. 1882, pag. 382. 31) BIEDERMANN, Techn.-chem. Jahrb. 1884 bis 1885, pag. 59. 32) Génie civil 4, pag. 96. 33) SCHERING, Ber. d. Wien. Weltausst. III. Bd. I. Abth., pag. 137; WAGNER's Jahresb. 1874, pag. 373. 34) LANGBEIN, WAGNER's Jahresb. 1879,

von ihm aufgenommenen Versuche. GAY-LUSSAC und DAVY unterzogen den neuen Körper eingehender Untersuchung und erkannten in demselben ein dem

pag. 337. 35) THIBAULT, WAGNER's Jahresber. 1875, pag. 447; KUHLMANN, Compt. rend. 75, pag. 1678. 36) Ber. 1875, pag. 174. 37) Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 528. 38) WAGNER's Jahresb. 1883, pag. 374. 39) SCHULTZ-SELLACK, POGG. Ann. 140, pag. 334. 40) JÖRGENSEN, Ber. 2, pag. 245. 41) MARIGNAC, Jahresber. 1855, pag. 317; MITSCHERLICH, ebend. 316. 42) Jahresber. 1855, pag. 46. 43) Jahresber. 1856, pag. 41. 44) L. MEYER, Ber. 8, pag. 1627. 45) JOLLY, POGG. Ann. 37, pag. 420. 46) STRECKER, Jahresber. 1881, pag. 1097. 47) Chem. News 24, pag. 75. 48) LEROUX, POGG. Ann. 117, pag. 665. 49) LOMMEL, Ann. Phys. 19, pag. 356. 50) Jahresber. 1859, pag. 27. 51) Ber. 1880, pag. 401, 1723; 1881, pag. 1453. 52) NAUMANN, Ber. 1880, pag. 1050. 53) Ber. 13, pag. 870; 14, pag. 356. 54) Ber. 13, pag. 1973. 55) Jahresb. 1881, pag. 1137; Ann. chim. phys. 22, pag. 456. 56) STRECKER, Ann. Phys. 13, pag. 20. 57) Jahresb. 1863, pag. 109. 58) POGG. Ann. 139, pag. 503. 59) CONROY, Jahresber. 1876, pag. 146. 60) SALET, Compt. rend. 75, pag. 76. 61) POGG. Ann. 120, pag. 158. 62) Jahresber. 1876, pag. 147. 63) Jahresber. 1857, pag. 123. 64) Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 379. 65) SCHÖNBEIN, Journ. pr. Chem. 88, pag. 478. 66) CROSS u. HIGGIN, Jahresb. 1879, pag. 178. 67) DEBAUQUE, Journ. pharm. 20, pag. 34. 68) Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 380. 69) PIFFARD, Zeitschr. f. Chem. 1861, pag. 151. 70) BEAUDRIMONT, Compt rend. 51, pag. 827. 71) MALLET, Ber. 16, pag. 224; SLOAN, Jahresber. 1882, pag. 248. 72) SESTINI, Bull. soc. chim. 10, pag. 226. 73) R. WEBER, Journ prakt. Chem. 25, pag. 224. 74) VOGEL, Ber. 11, pag. 919. 75) Ber. 1873, pag. 429. 76) MERZ u. WEITH, Ber. 1880, pag. 718. 77) SCHULZE, Jahresber. 1880, pag. 230. 78) WISLICENUS, Ann. Chem. 212, pag. 239. 79) POGG. Ann. 14, pag. 558. 80) Jahresber. 1859, pag. 3. 81) Ann. chim. 91, pag. 5. 82) Bibl. univ. Genève 46, pag. 367. 83) Arch. f. experim. Path. u. Pharm. 13, pag. 125. 84) CROFT, Chem. News 46, pag. 165. 85) SCHERING, WAGNER's Jahresber. 1879, pag. 334; Ber. 1879, pag. 156. 86) DINGL. polyt. Journ. 126, pag. 40. 87) DINGL. polyt. Journ. 205, pag. 57. 88) HESSE, Ann. Chem. 122, pag. 225. 89) PELLET, Jahresber. 1877, pag. 898. 90) SONSTADT, Chem. News 28, pag. 288. 91) KÄMMERER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1873, pag. 377. 92) STRUVE, Journ. pr. Chem. 105, pag. 424. 93) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, pag. 310. 94) Ebenda 1872, pag. 397. 95) Journ. pr. Chem. 73, pag. 404. 96) Zeitschr. f. anal. Chem. 1870, pag. 39. 97) SCHOTT, Ebend. 1879, pag. 443. 98) DONATH, ebend. 1880, pag. 19. 99) GAVAZZI, Jahresber. 1882, pag. 1266. 100) WAGNER's Jahresber. 1880, pag. 333. 101) Ebend. 1872, pag. 272. 102) Ann. Chem. 195, pag. 297. 103) FIELD, WAGNER's Jahresber. 1881, pag. 298; s. auch HILGER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1873, pag. 342. 104) CORENWINDER, Jahresb. 1852, pag. 321; HAUTEFEUILLE, ebend. 1867, pag. 171; BLUNDELL, POGG. Ann. 2, pag. 216. 105) MÈNE, Jahresber. 1849, pag. 253; GLADSTONE, ebend. 106) VIGIER, Bull. soc. chim. 11, pag. 125. 107) KOLBE, Journ. pr. Chem. 15, pag. 172. 108) NAUMANN, Ber. 2, pag. 177. 109) BANNOW, Ber. 1874, pag. 1498. 110) Ber. 1879, pag. 2059. 111) ÉTARD u. MOISSAN, Ber. 1880, pag. 1862. 112) FARADAY, Ann. Chem. Pharm. 56, pag. 154. 113) LEMOINE, Jahresber. 1877, pag. 138. 114) HAUTEFEUILLE, Bull. soc. chim. 7, pag. 198. 115) ST. CLAIRE-DEVILLE, Jahresber. 1856, pag. 412. 116) BERTHELOT, Ann. chim. phys. 23, pag. 102; Jahresber. 1881, pag. 1124. 117) BERTHELOT, Jahresber. 1878, pag. 110. 118) DAMOISEAU, Jahresber. 1880, pag. 272. 119) SOUBEIRAN, Journ. pharm. 13, pag. 421. 120) BERTHELOT, Compt. rend. 76, pag. 679. 121) DE LUYNES, Jahresber. 1864, pag. 497; VIGIER, Bull. soc. chim. 11, pag. 125. 122) NAUMANN, Ann. Chem. 151, pag. 145; TOPSOE, Ber. 3, pag. 403. 123) ROSCOE, Chem. Soc. J. 13, pag. 146. 124) Ber. 1870, pag. 403. 125) Chem. News 23, pag. 253. 126) Compt. rend. 86, pag. 279. 127) RICHE, Jahresb. 1858, pag. 101. 128) BLEEKRODE, Ann. Phys. 3, pag. 161; Jahresber. 1878, pag. 148. 129) Ann. Phys. 4, pag. 374; Jahresber. 1878, pag. 150. 130) BERTHELOT, Jahresber. 1867, pag. 345. 131) SAPPER, Ann. Chem. 211, pag. 178. 132) Compt. rend. 85, pag. 957; 86, pag. 722. 133) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 84, pag. 387; BERTHELOT, Ber. 1877, pag. 900. 134) LUNGE u. SCHOCH, Ber. 15, pag. 1883. 135) KÖNE, POGG. Ann. 66, pag. 302; LIPPMANN, Jahresber. 1866, pag. 531; Ber. 1874, pag. 1773. 136) Ann. chim. phys. 12, pag. 345, 353; Journ. f. prakt. Chem. 34, pag. 336. 137) Journ. f. prakt. Chem. 83, pag. 73. 138) Ebend. 34,

Chlor ähnliches Element. Die violette Farbe seines Dampfes, welche zu seiner Entdeckung geführt, gab auch Veranlassung zu seiner Benennung, die sich ableitet von dem griechischen ἰοειδής (ἴον und εἶδος), veilchenartig.

Ebensowenig als die übrigen Halogene kommt das Jod in der Natur in freiem Zustande vor. Stets sind es Jodide oder Jodate des Natriums, Calciums, auch Kaliums und Magnesiums, die sich finden, zumeist neben und in Begleitung von Chlor- und Bromverbindungen dieser Metalle, nirgends zwar in grösserer Menge, aber so ungemein verbreitet, dass Jod zu den in grösster Ausbreitung sich vorfindenden Elementen gezählt werden darf. Geringe Quantitäten Jodsilber wurden aufgefunden im Silbererz von Mexico (VAUQUELIN) und Chile (DOMEYKO), Jodblei im Weissbleierz von Mexico (BUSTAMENTE), auch Jodquecksilber. Sehr kleine Mengen Jod wurden nachgewiesen in schlesischen Zinkerzen (MENZEL und KOCHLER), in schwedischem Thonschiefer (2), in Phosphoriten zu Amberg, Diez a. d. Lahn, Montauban (3) etc., im Dolomitgestein von Saxon (Wallis), in Steinkohlen (4), im Steinsalz von Hall (Tyrol) etc. Als sehr reiche Jodquelle haben sich die Salpeterlager *(Caliche)* von Chile, Peru und Bolivia erwiesen, die es besonders als jodsaures Natron enthalten, wenn auch in relativ geringer Menge (ca. 0·16%).

Ein Hauptjodmagazin ist jedenfalls das Meerwasser, wohl in Folge der Leichtlöslichkeit der Jodsalze. Gegenüber den begleitenden Chlor- und selbst Bromverbindungen ist der Gehalt allerdings so gering, dass DAVY, GAUTIER, TENNANT u. A. m.

---

pag. 319, 337. 139) DITTE, Compt. rend. 70, pag. 621. 140) KÄMMERER, POGG. Ann. 138, pag. 400; Journ. f. prakt. Ch. 79, pag. 94. 141) DITTE, Ber. 1873, pag. 1533. 142) FRAUDE, Ber. 1879, pag. 1558. 143) SELMI, Jahresber. 1878, pag. 1085. 144) LIEBIG, POGG. Ann. 24, pag. 363. 145) KÄMMERER, Jahresber. 1860, pag. 94. 146) COLIN, GILB. Ann. 48, pag. 280. 147) LASSAIGNE, J. chim. méd. 9, pag. 508. 148) WELTZIEN, Ann. Chem. Pharm. 91, pag. 43. 149) HEMPEL, Ann. Chem. 107, pag. 100. 150) REICHARDT, Arch. Pharm. 5, pag. 109. 151) MILLON, Ann. chim. phys. 9, pag. 400; 12, pag. 330. 152) Ann. Chem. 189, pag. 184; Ber. 1877, pag. 121. 153) Ber. 1876, pag. 1126. 154) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 90, pag. 12; Ber. 1870, pag. 360. 155) MARIGNAC, Jahresber. 1856, pag. 296. 156) DITTE, Ann. chim. phys. 21, pag. 52. 157) Ber. 7, pag. 71. 158) DITTE, Compt. rend. 102, pag. 757. 159) MAGNUS, POGG. Ann. 102, pag. 1. 160) DITTE, Bull. soc. chim. 1870, pag. 318. 161) Ber. 8, pag. 112. 162) PENNY, Ann. Pharm. 37, pag. 203. 163) GUYARD, Bull. soc. chim. 31, pag. 299. 164) POGG. Ann. 28, pag. 514. 165) PHILIPP, Ber. 1870, pag. 4. 166) RAMMELSBERG, Journ. prakt. Chem. 103, pag. 278. 167) LANGLOIS, ebend. 56, pag. 36. 168) CROFT, Chem. News 25, pag. 87. 169) GMELIN-KRAUT's Handb., 6. Aufl. I (2), pag. 303; FERNLUNDS, Jahresber. 1867, pag. 165. 170) Ber. 1873, pag. 2. 171) DONNY u. MARESKA, Compt. rend. 20, pag. 817; Ann. Pharm. 56, pag. 160. 172) Ann. Chem. 84, pag. 1. 173) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1862, pag. 78; 1877, pag. 216. 174) BRENKEN, Jahresber. 1875, pag. 154; BORNEMANN, Ann. Chem. Pharm. 189, pag. 184; Jahresber. 1877, pag. 214. 175) TRAPP, Jahresber. 1854, pag. 310; THORPE, ebend. 1880, pag. 18. 176) KANE, J. pr. Chem. 11, pag. 250. 177) GERNEZ, Compt. rend. 74, pag. 1190; Jahresb. 1872, pag. 139. 178) BRENKEN, Ber. 1875, pag. 487. 179) DITTE, Ann. Chem. 156, pag. 335. 180) CHRISTOMANOS, Ber. 10, pag. 434, 789. 181) WEBER, POGG. Ann. 128, pag. 459; HANNAY, Chem. News 37, pag. 224; Jahresber. 1878, pag. 217. 182) Journ. prakt. Chem. 83, pag. 83; HANNAY, Chem. News 39, pag. 41. 183) Chem. Soc. J. 35, pag. 169; Jahresb. 1879, pag. 207. 184) Ann. chim. phys. 32, pag. 337; POGG. Ann. 8, pag. 144, 319, 461. 185) POGG. Ann. 14, pag. 485. 186) Ber. 1874, pag. 907. 187) GORE, Chem. News 24, pag. 291; MACIVOR, ebend. 32, pag. 229. 188) BAMBERGER u. PHILIPP, Ber. 1881, pag. 2643. 189) BERTHELOT, Jahresber. 1878, pag. 105. 190) Chem. News 46, pag. 194; Jahresber. 1882, pag. 247. 191) GRAHAM-OTTO, Lehrb. d. Chem., 5. Aufl.; Abth. II, pag. 559, 570. 192) Ann. chim. phys. 52, pag. 90.

trotz der empfindlichen Erkennungsmittel für Jod nicht einmal sein qualitativer Nachweiss gelang; indess erhielt PFAFF Jodreaction bei dem salzarmen Ostseewasser, BALARD bei Mittelmeerwasser; SONSTADT (5) nimmt namentlich Calciumjodat im Meerwasser an. KOETTSTORFER (6) fand auf colorimetrischem Wege 1 Milligrm. Jod in 50 Liter Mittelmeerwasser, die gleiche Menge in 1 Liter der Mutterlaugen von Seesalz. Trotz dieses minimalen Gehaltes (die Angaben schwanken von $\frac{1}{4}$—50 millionenfacher Verdünnung) ist der Gesammtvorrath von Jod im Meerwasser doch ein unerschöpflicher. Die besten Jodsammler haben wir in den Seepflanzen, namentlich den Tangen und Algen, welche die im Meerwasser enthaltenen Jodsalze aufnehmen und in ihrem Organismus concentriren; diesen kann es durch Wasser entzogen werden, unvollständiger vor, vollständiger nach dem Einäschern. Viele Seethiere assimiliren gleichfalls das Jod des Meerwassers, so besonders Spongien, Coelenteraten, Crustaceen, Lamellibronchier (Auster, Miesmuschel), Gasteropoden und Fische. Auch Guano (7) ist jodhaltig und der Thran (8) des Kabliau enthält 0·162—0·342 ⅌ (WACKENRODER), die Handelssorten des Leberthrans (9) enthalten als stetigen Bestandtheil 0·12—0·21 Thle. Jodkalium auf 10000 Thle., und verdankt wohl diesem Jodgehalt der Thran zum Theil seine therapeutische Wirkung.

Viele Salzwässer enthalten neben Chlor- und Bromsalzen auch Jodverbindungen, woraus sich von selbst ergiebt, dass viele Steinsalzlager jodhaltig sind. Von bekannteren Soolwässern ist es nachgewiesen worden in dem von Soden, Kreuznach, Reichenhall (LIEBIG) etc. Zahlreiche Mineralwässer werden geschätzt wegen ihres Jodgehaltes, so besonders die von Homburg, Pyrmont, Ems, Fachingen, Krankenheil bei Tölz (FRESENIUS), Aachen (LIEBIG) und viele andere in allen Erdtheilen. Auch in Quell- und Flusswässern wurde die Anwesenheit von Jod constatirt, dem entsprechend auch in vielen Süsswasser- und Landpflanzen (z. B. 21·5 Grm. in 1 Ctr. Asche von *Cladophora glomerata)* (10) und daher auch in der Potasche, namentlich der aus Rübenmelasse (11). Durch vegetabilische Nahrungsmittel gelangt Jod auch in den Organismus von Landthieren und wurde so in Eiern und Milch (11) aufgefunden. Selbst in der Luft haben CHATIN (12) u. A. das Jod, frei und in Verbindung, in minimalen Mengen nachgewiesen, ebenso in Regen- und Schneewasser; reichlicher in der Luft gegen die Küsten zu als in den alpinen Gegenden Europas, ein Umstand, der die Thatsache erklären soll, dass Kropf und Cretinismus in den Alpen häufiger. Ein minimaler Jodgehalt der Atmosphäre und des Trinkwassers wäre demnach von wesentlichem Einfluss auf die Entwicklung des menschlichen Organismus.

Zur technischen Gewinnung von Jod dienten seit seiner Entdeckung ausschliesslich jene vegetabilischen Jodsammler, die Seetange und Seealgen. Seit Anfang der siebziger Jahre ist dieser Industrie ein Concurrent erwachsen in der Joderzeugung aus den bei der Calicheverarbeitung gewonnenen Mutterlaugen. Der südamerikanische Produktionsreichthum hat das seitherige europäische Monopol nicht nur aufgehoben, sondern auch in dessen industriellem Betriebe vielfache, auf reicheres Rohmaterial, sowie erhöhte Ausbeutung desselben gerichtete Verbesserungsbestrebungen hervorgerufen.

In England und Frankreich werden etwa seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Seetange auf Soda verarbeitet, seit Einführung des LEBLANC'schen Verfahrens nur noch auf Kalisalze, die noch jetzt daraus gewonnen werden, wenn auch seit Auffindung der reichhaltigen Kalisalzlager von Stassfurt nur noch der Jodgehalt bestimmend ist für ihren Werth. Die Jodgewinnung lief seit dessen

Entdeckung nur so nebenbei; eine eigentliche Jodindustrie entwickelte sich erst Mitte der vierziger Jahre.

Die Tange und Algen werden namentlich in den stürmischen Tagen des Vorfrühlings vom Meeresboden losgerissen und an der Westküste Irlands und den schottischen Westinseln, sowie an den französischen Küstenstrichen der Normandie und Bretagne (Cherbourg, Brest), auch in Jütland und Spanien von den Wellen auf den Strand geworfen oder aus dem Wasser aufgefischt *(drift weed,* getrifteter Tang). Auch schneidet man sie von den Klippen und am Strande, namentlich an der ruhigeren, geschützten Ostküste Englands *(cut weed,* geschnittener Tang). Das Sammeln der Tange war bislang ausschliesslich Sache der Küstenbevölkerung; man warf die Pflanzen auf Haufen und trocknete sie dann während der Sommermonate durch Ausbreiten oder auf hühnerkorbähnlichen Drahtgestellen. Nach STANFORD (13) enthalten 100 Thle. trockner Pflanzen durchschnittlich: bei *Lamin. digit.* 0·29—0·45, *Lamin. sacchar.* 0·28, *Fuc. serrat.* 0·085, *Fuc. nodos.* 0·057, *Fuc. vesicul.* 0·029 Thle. Jod. BONES (14) fand in der Asche einer in Californien häufig vorkommenden *Laminaria*-Abart den hohen Jodgehalt von 0·99 ⅙ bei 15 ⅙ Gesammtaschengehalt. Der Jodgehalt der Seetange ist äusserst variabel; so enthält der getriftete Tang dreimal so viel als der geschnittene, der aus tiefem Wasser mehr als der aus seichtem, der im Sommer gesammelte und aus nördlichen Gegenden stammende mehr als der zur Winterzeit und in südlichen Zonen gesammelte, junge Pflanzen mehr als alte.

Die Verarbeitung beginnt mit der Einäscherung der getrockneten Pflanzen in Gruben bei nur mässiger Hitze zur Vermeidung von Verlust an Jodsalzen durch Verflüchtigung. Es wird so eine zusammengesinterte, halb verglaste Masse erhalten, die in England Kelp, in Frankreich Varec oder Varech genannt wird. 100 Thle. Tang liefern durchschnittlich etwa 5 Thle. Kelp, dessen Zusammensetzung wie sein Jodgehalt natürlich grossen Schwankungen unterworfen ist. Die löslichen, mit Wasser ausziehbaren Antheile variiren von 30—75 ⅙, im Mittel ca. 42 ⅙ betragend (15), also ungefähr die Hälfte; der grösste Antheil hieran fällt auf die Chloride. Nach zusammenfassender Vergleichung der Angaben von ANDERSON, PELLIEUX, BODE (16) u. A. ergiebt sich für die lösliche Hälfte im Kelp: Chlorkalium und Chlornatrium zusammen ca. 50 ⅙, Kaliumsulfat 6—12 ⅙, Kaliumcarbonat 6—7 ⅙, etwa ebensoviel für die Summe von kohlensaurem, schwefelsaurem, schwefligsaurem, unterschwefligsaurem und Schwefel·Natrium; die Jodsalze betragen nur ca. 0·23—3·0 ⅙. Die unlöslichen Rückstände bestehen aus Sand, Silicaten, Kohle und wandern zur Glasfabrikation in die Glashütten. 100 Thle. Kelp liefern durchschnittlich 0·5—0·6 Thle. Jod.

Der Kelp wird in kleine Stücke zerschlagen und ausgelaugt. Das Auslaugen geschieht in grossen, gusseisernen Kesseln mit heissem Wasser und ähnlich der Rohsodalaugerei in den Alkaliwerken, indem dieselbe Extractionsflüssigkeit nach einander mit verschiedenen Quantitäten Kelp zusammengebracht wird, zuerst mit fast ausgelaugten und zuletzt erst mit frischen Portionen. Dieser wässrige Auszug, spec. Gew. 1·18—1·20, wird in offenen Siedepfannen über freiem Feuer eingedampft und die Salze durch fractionirte Krystallisation daraus abgeschieden und herausgekrückt. Zunächst scheiden sich die Alkalisulfate aus, dann die Chloride. Die Trennung des Chlorkaliums vom Chlornatrium wird basirt auf die gleiche Löslichkeit des letzteren bei allen Temperaturen, während die Löslichkeit von Chlorkalium wie die anderer Salze mit der Temperatur ausserordentlich zunimmt. Nach etwa viermaligem Abdampfen, abwechselnd mit Abkühlung und Krystallisation bleibt eine Lauge vom spec. Gew. 1·3—1·4 — die Jodlauge, welche neben noch etwas Natriumsulfat die Sulfide und Hyposulfite der Alkalien enthält neben Carbonaten und den Jodiden. Vielfach geschieht jetzt auch das Auslaugen des Kelp zunächst mit kaltem Wasser, dann erst mit heissem. Bei dieser doppelten Laugerei wird schon eine Trennung der Salze bewerkstelligt; in den kalten Auszug gehen die Jodalkalien neben Chloriden, in den heissen namentlich die Sulfate. Die Jodlauge wird in flachen, offenen Gefässen unter freiem Himmel (oder in bedeckten und dann mit gutem Abzug versehenen) nach und nach mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·7 in geringem Ueberschuss versetzt. Unter lebhaftem Aufbrausen entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und unter Zersetzung der Sulfide und Hyposulfite scheidet sich ein dicker Schaum von reinem Schwefel ab, der abgeschöpft wird. Nachdem die Gase entwichen sind und sich nach ein- oder mehrtägigem Stehen meist noch eine Krystallisation von Alkalisulfat abgeschieden hat, ist die Jodlauge zur Destillation fertig.

Durch die südamerikanische Concurrenz angeregt resp. gezwungen, ist man fortdauernd bestrebt, diese ganze Gewinnungsweise des Rohmaterials zu verbessern, ohne, wie es scheint, zu einem endgültigen Abschluss gekommen zu sein. Entstehen schon Verluste bei dem primitiven Einäscherungsverfahren, so geschieht dies in noch höherem Maasse bei der ganzen Behandlungsweise der Pflanzen. Ohne beim Einsammeln einen Unterschied zu machen zwischen den jodärmeren und den jodreicheren Tangen überlässt man dieselben während der langen Zeit zwischen Anschwemmung und Verbrennung dem Einflusse der Atmosphärilien; die Salze wittern dabei aus und bei der Leichtlöslichkeit der Jodsalze wird gerade an diesen die grösste Einbusse erlitten, oft mehr als die Hälfte verloren. So findet ALLARY (17) bei frischen Algen der Bretagne entgegen den obigen Angaben STANFORD's: bei *Digit. stenolob.* 0·578 (altes Blatt), 1·224 (neues Blatt), 0·606 (ganze Pflanze), bei *Digit. stenophyll.* 0·996, *sacchar.* 0·448, *Fuc. serr., nodos.* und *vesic.* 0·121 Thle. Jod in 100 Thln. der getrockneten Pflanzen, also mindestens das Doppelte. Da nun ein rasches Trocknen auf Stangen und Leinen (nach HERLAND) bei der Masse der Pflanzen kaum angeht, so wurde Zerfaserung der frischen Pflanzen in Schleifmühlen, Mengen des Breies mit 4proc. Kalkmilch mittelst Dampfrührwerk, Auspressen nach eintägigem Stehen und Verarbeitung des Saftes empfohlen (18). Mehr Aussicht auf technische Verwerthung haben die Vorschläge von PELLIEUX und MAZÉ-LAUNAY, ALLARY (19) und THIERCELIN (20). Danach werden die frischen Pflanzen einer fauligen Gährung unterworfen, wobei aus den Schwefelverbindungen der Algen Schwefelalkali und Schwefelwasserstoff entstehen, durch welche das in organischen Verbindungen vorhandene Jod in feuerbeständiges Jodalkali übergeführt wird. Ist der gewünschte Grad von Fäulniss eingetreten, so erfolgt die Einäscherung in 5—6 Meter hohen Schachtöfen, wobei die Anordnung getroffen ist, dass die Verbrennungsgase über die Gährungswässer streichen, damit diese die verflüchtigten Jodide aufnehmen und zugleich concentrirt werden. Diese concentrirten und warm dialysirten Gährungswässer werden wie die Kelplaugen weiter verarbeitet. An Stelle der Einäscherung in Gruben kam trockne Destillation (21), sowie Verbrennung in Haufen ähnlich den Kohlenmeilern in Vorschlag oder auch in Gebläseöfen (22).

Aus den Jodlaugen, gleichviel wie gewonnen, wird das Jod auf dem Wege der Oxydation dargestellt, in England mit Braunstein und Schwefelsäure, in Frankreich mittelst Chlor.

Bei dem englischen Verfahren (nach WOLLASTON) kommt die Mischung mit gemahlenem Braunstein und Schwefelsäure in den Destillationsapparat. Es ist dies ein gusseiserner Kessel in mässig erhitztem Sandbade, mit bleiernem Helmaufsatz, dessen Hals verbunden ist mit einer Reihe von birnförmigen, ungekühlten Vorlagen. Im Helm befinden sich zwei Tubulaturen, die eine zum Einfüllen der Laugen, die andere, um von Zeit zu Zeit nachsehen zu können, ob die violetten Joddämpfe sich noch entwickeln; so lange dies geschieht, wird Braunstein nachgegeben. Ist die Joddestillation zu Ende, so wird der Rückstand auf Brom verarbeitet.

Einen etwas modificirten Apparat zeigt Fig. 152 im Durchschnitt, Fig. 153 in oberer Ansicht, Fig. 154 in mehreren Exemplaren neben einander, wie solche gewöhnlich in Thätigkeit



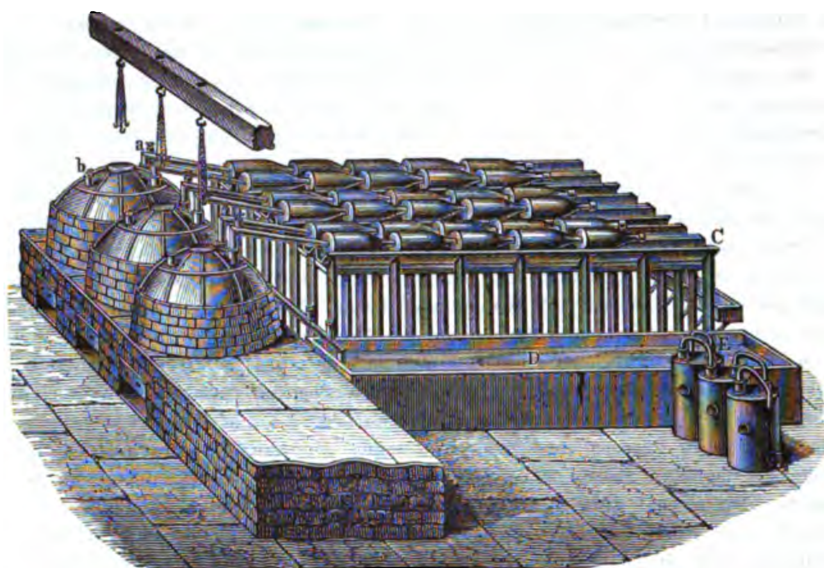
(Ch. 152.)



(Ch. 153.)

sind. Zur Aufnahme der Jodlaugen dient ein gusseiserner Destillirkessel von ca. anderthalb Meter Durchmesser, der mit einem Bleihelm überdeckt ist. Dieser Helm verjüngt sich jedoch nicht in einen engen, zu den Vorlagen führenden Hals, sondern endet oben in eine kreisrunde Oeffnung von etwa einem halben Meter Durchmesser, die mit einer passenden Thonscheibe bedeckt wird. Diese Thonplatte besitzt drei Oeffnungen, deren eine mit einem Stöpsel verschliessbar ist und zum Eintragen des Braunsteins dient. In die beiden andern Oeffnungen sind die Leitungsröhren aus Thon oder Blei eingefügt, durch welche die entweichenden Joddämpfe in die Vorlagen gelangen; alle Fugen werden mit Cement gedichtet. Die Röhren tragen oben (bei *a*) eine kleine

Tubulatur mit Stöpselverschluss, um den Verlauf der Operation beobachten zu können, die beiläufig in einem Tage beendet ist. Die flaschenförmigen Thonvorlagen sind zu je vier bis sechs



(Ch. 154.)

in einem System mit einander verbunden. Sie haben eine Länge von ca. $\frac{3}{4}$ Meter, im Bauch eine Weite von etwa $\frac{1}{3}$ Meter und besitzen nach unten je eine Oeffnung, um den gleichzeitig sich condensirenden Wasserdämpfen Abfluss zu gewähren. Eine solche Vorlage enthält nach der Destillation etwa 50—70 Kilo Jod; ihre Entleerung findet meist erst nach ca. 14tägigem Stehen statt und ist bei der Flüchtigkeit des Jods auch bei gewöhnlicher Temperatur für die Arbeiter eine der lästigsten Operationen. Der Hauptsitz dieser Fabrikation ist Glasgow, woselbst etwa $\frac{9}{10}$ der ganzen englischen Jodproduktion stattfindet und jährlich etwa 60000 Kilo erzeugt werden. Im Jahre 1877 waren die Fabriken bis auf drei zurückgegangen (23).

Der chemische Vorgang bei dieser Operation entspricht ganz dem bei der Chlor- und Bromdarstellung. Die Basen der Jodide werden an Schwefelsäure gebunden und der entstehende Jodwasserstoff wird durch den Sauerstoff des Braunsteins oxydirt ($2HJ + H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + 2H_2O + J_2$). Nun ist es aber nicht möglich, die Jodide durch den Krystallisationsprocess völlig zu trennen von den begleitenden Chloriden und Bromiden. In den Jodlaugen entsteht also bei Zusatz von Schwefelsäure auch Chlor- und Bromwasserstoff. Da ja aber die Affinitäten des Jods die schwächsten sind, die Jodverbindungen also vor denen des Chlors und Broms Zersetzung erleiden, so werden letztere erst oxydirt, wenn aller Jodwasserstoff zersetzt ist. Ein guter Erfolg der Operation, ein von Chlor und Brom möglichst freies Destillationsprodukt, hängt also ab von langsamem, die Temperatur 100° nicht überschreitendem Verlauf der Destillation und ferner davon, dass nicht mehr Braunstein und Schwefelsäure in Anwendung kommen, als erfahrungsgemäss zur Zersetzung der Jodide nöthig ist.

In Frankreich wird das Jod aus den Laugen des Varec nicht durch Destillation, sondern durch Fällung gewonnen, nach dem Verfahren von Barruel durch Chlor abgeschieden. Nachdem mit Schwefelsäure angesäuert ist, und die Reste von Sulfiten und Hyposulfiten durch Einblasen von Luft oxydirt sind (oder durch Abdampfen und gelindes Glühen mit feingepulvertem Braunstein), wird durch die verdünnte Jodlauge so lange Chlor geleitet, als noch Jod sich abscheidet. In herausgenommenen Proben darf weder durch Zusatz von concentrirtem Chlorwasser noch Jodabscheidung stattfinden, in welchem Falle mit dem Einleiten von Chlor fortzufahren ist, noch auch auf Zusatz von frischer Jodlauge, was einen Chlorüberschuss anzeigen würde; in letzterem Falle muss neue Lauge zugefügt werden. Das als schwarzes Pulver niedergeschlagene Jod wird durch Decantiren getrennt, gewaschen, in conischen Gefässen mit doppeltem Boden

abtropfen lassen und auf porösen Thonplatten rasch getrocknet. Die Jahresproduktion in Frankreich beträgt etwa 40000 Kilo. Die Lauge wird weiter auf Brom verarbeitet durch ferneres Einleiten von Chlor oder durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure.

Bei beiden Arten der Jodgewinnung ist die Möglichkeit vorhanden, durch Bildung von Jodhalogeniden Verluste zu erleiden. Zur Verbesserung kamen die verschiedensten Modificationen in Vorschlag, wie Fällen mittelst Kaliumbichromat (24) oder als Kupferjodür mit Kupfervitriol und Eisenvitriol (oder Eisenfeile), eine besonders für jodarme Laugen geeignete Methode. Auch salpetrige Säure (25) und Untersalpetersäure (26) wurden empfohlen; ferner Destillation mit Eisenchlorid in saurer Lösung (27), wobei unter Bildung von Eisenchlorür Jod entweicht und statt Chlor Kaliumchlorat vorgeschlagen, bei dem man die Chlormenge ganz genau in der Hand hat.

Der *südamerikanischen Jodproduktion* liefern die Natronsalpeterlager, *Caliche* genannt, das Material. Bei der Bildung dieser Salpeterschichten haben wohl die stickstoffhaltigen Seetange eine Rolle gespielt (Nöllner), und entstammt also deren Jodgehalt der nämlichen Quelle wie im Kelp, oder sie sind die Verdampfungsrückstände von Seen (L'Olivier) (28). Die Mächtigkeit der Calicheschicht beträgt 0·3—2·0 Meter; der Rohsalpeter enthält durchschnittlich 0·16% Jod und zwar hauptsächlich als jodsaures Natron (29), einen ganz geringen Antheil auch als Jodnatrium oder Jodmagnesium. Beim Umkrystallisiren (Raffiniren) gehen die leicht löslichen Jodsalze in die Mutterlaugen, nur minimale Theile gehen mit in den Salpeter über. Die Laugen enthalten nach Langbein 2·3—4·8 Grm. Jod im Liter; durch fractionirte Verdampfung und Krystallisation kann der Jodgehalt bis auf ca. 22% angereichert werden. Nach Harvey (30) bestehen solche Salpetermutterlaugen, *aqua vieja* genannt, aus 28% Natriumnitrat, 11% Natriumchlorid, 3% Natriumsulfat, ebensoviel Magnesiumsulfat, 22% Natriumjodat und 33% Wasser. Früher wurde aus den Laugen ohne vorherige Concentration das Jod mittelst schwefliger Säure oder Alkalisulfit abgeschieden, durch leinene Beutel filtrirt, gewaschen, gepresst und sublimirt oder mittelst Kupfervitriol und Natriumsulfit als Kupferjodür gefällt und als solches in den Handel gebracht. Jetzt concentrirt man die Laugen und reducirt mit schwefligsaurem Natron (31), welches man aus dem vorhandenen Salpeter sich verschafft durch Glühen mit Kohle, Auflösen in Wasser und Einleiten von schwefliger Säure in diese wässrige Lösung von unreiner Soda; die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel erzeugt. Die Fällung wird unter beständiger Bewegung der Laugen durch ein Rührwerk in hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Gefässen vorgenommen. Das Jod scheidet sich als schwarzer Schlamm am Boden ab, zum Theil auch oben auf schwimmend; es wird in Klärbottichen mit reinem Wasser gewaschen, filtrirt, in Filterpressen vom Wasser grösstentheils befreit und zu Blöcken gepresst von ca. 20 Centim. Länge und 15 Centim. Breite. Die Mutterlaugen finden von neuem Verwendung zum Umkrystallisiren des Rohsalpeters. Die Jodblöcke enthalten 80—85% Jod, ausserdem noch 5—10% Wasser und etwa ebensoviel nicht flüchtige Beimengungen; zur Befreiung davon erfolgt Destillation aus gusseisernen Retorten. Auf diese Weise werden die Laugen indess nicht völlig erschöpft; ein Viertel des Jodgehaltes etwa bleibt darin zurück und reduciren daher Loire und Weissflog (32) mit Schwefelcalcium und fällen das gebildete Natriumjodid wieder als Kupferjodür. Dieses erhitzt man zur Jodgewinnung mit Braunstein und Schwefelsäure oder glüht es mit Braunstein.

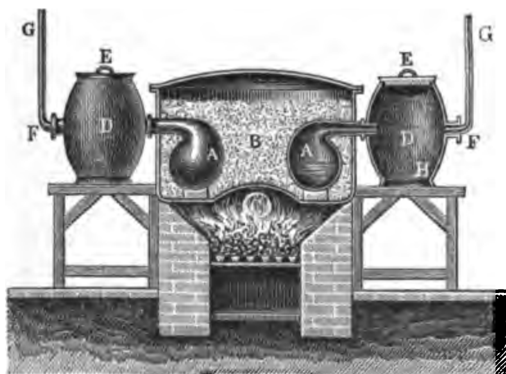
Die Jodproduktion in Peru und Bolivia (Terapaca, Antofagasta) hat in den letzten Jahren einen mächtigen Aufschwung genommen durch die in Folge einer zwischen den schottischen, französischen und peruanischen Producenten abgeschlossenen Coalition quotirten höheren Preise. Während noch im Jahre 1873 etwa 15000 Kilo Kupferjodür (33) erzeugt wurden, entsprechend etwa der Hälfte Jod, wird jetzt die Jodproduktion auf ½ Mill. Kilo und mehr geschätzt (34), die europäische also mindestens um das Doppelte überragend. Nach der jährlichen Salpeterproduktion und dessen Jodgehalt berechnet, könnte diese Jodmenge noch wenigstens verdoppelt werden.

Auch den geringen Jodgehalt der *Phosphorite* hat man zu verwerthen gesucht (35). Die bei der Herstellung von Superphosphat auftretenden Dämpfe werden zur Gewinnung ihres Jodgehaltes mit Hilfe eines Aspirators durch einen eisernen Cylinder über Coaksstücke geleitet; von oben zu wiederholten Malen durchfliessendes Wasser nimmt das gebildete, leicht lösliche Eisenjodür auf,

woraus es als Kupferjodür gefällt wird. THIERCELIN (36) leitet die Dämpfe in Aetzkali.

Um Jod in Laboratorien aus angesammelten Rückständen wieder zu gewinnen, destillirt man mit Braunstein und Schwefelsäure oder man versetzt nach BEILSTEIN mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, dampft ab und glüht gelinde. Der Glührückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure übersättigt und das Jod durch ein Gemisch von salpetriger Säure und Untersalpetersäure gefällt, wie man solches durch Einwirkung von Stärke auf Salpetersäure erhält (37). GLADSTONE und TRIBE (38) empfehlen die Abscheidung mittelst eines Kupfer-Zinkelementes und Abscheidung des Jods aus dem gebildeten Jodzink durch Chlorkalk. Sind es unlösliche Jodrückstände, so können diese auch durch Erhitzen mit granulirtem Zink oder Eisenfeile und Wasser in lösliches Zink- resp. Eisenjodür übergeführt und dann das Jod abgeschieden werden. Das abgeschiedene Jod wird gewaschen, getrocknet und zweckmässig sublimirt nach einer von MOHR angegebenen Methode. Man bringt es zu diesem Zweck in eine flache Schale ohne Ausguss, bedeckt mit einer Glasplatte und verklebt die Fugen mit Papierstreifen. Die Sublimation wird im Sandbade vorgenommen bei möglichst langsamem Verlauf und einer Temperatur von 110 bis 120° C. Durch Aufstreuen von etwas Jodkalium auf das zu sublimirende Jod werden Verunreinigungen von anderen Halogenen an das Kalium gebunden; das Jod setzt sich plattenförmig in fest haftenden Krystallen an die Glasscheibe. Auch Auflösen in Alkohol, Filtriren und Fällen mit Wasser kann zur Reinigung benutzt werden.

Von dem Rohjod des Handels ist das durch Destillation gewonnene Produkt englischer Herkunft reiner als das durch Fällen erhaltene französische, das neben 0·3—0·9 ∯ Salze, namentlich Wasser von 5 bis 20 ∯ enthält (TISSANDIER). Zur Reinigung des Rohjodes wird dasselbe der Sublimation unterworfen. Je langsamer diese vor sich geht, je niedriger die Temperatur gehalten wird, um so schöner und um so reiner fällt das Produkt aus. In der Technik dient dazu ein Apparat, wie ihn Fig. 155 zeigt. *AA* sind steinerne oder gusseiserne Retorten zur Aufnahme des Rohjods (je 20 Kilo etwa). Sechs solcher Retorten befinden sich gewöhnlich zu je dreien in zwei Reihen neben einander in einem Sandbade *B*, möglichst von Sand umgeben, damit kein Jod sich im Retortenhals schon verdichtet und diesen verstopft. Dieser Hals steht in Verbindung mit der Vorlage aus Thon, welche einen durchlöcherten Boden besitzt zum Ablauf des condensirten Wasserdampfes und ein enges Abzugsrohr *G* zum Ausweg für die erhitzte Luft. Die Thonvorlagen werden nicht künstlich gekühlt und die Retorten im Sandbade nur mässig erhitzt.



(Ch. 155.)

Rohjod enthält auch vielfach Jodcyan, das sich bei der Destillation der Jodlaugen mit Braunstein besonders in den letzten Vorlagen ansammelt. In käuflichem Jod fand WITTSTEIN einmal 28·75 ∯ Jodcyan. Durch Sublimation kann

es davon nicht völlig getrennt werden; ein aus solchem Material dargestelltes Jodkalium könnte cyankaliumhaltig werden, ist also therapeutisch nicht verwendbar.

Chemisch reines Jod erhält man nach zwei von STAS gelegentlich seiner klassischen Untersuchungen zur Bestimmung der Atomgewichte gegebenen Methoden. Nach der einen löst man Jodkalium in der gleichen Menge Wasser und sättigt diese Lösung mit käuflichem Jod (ca. 4 Thln.), verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und versetzt nun die geklärte Flüssigkeit unter Schütteln mit $\frac{3}{4}$ derjenigen Wassermenge, welche nach einem Vorversuch nöthig, um alles auf diese Weise abscheidbare Jod zu fällen. Dasselbe wird gewaschen, mit Wasser destillirt, über öfters zu erneuerndem salpetersaurem Calcium getrocknet und schliesslich zwei Mal über je 5$\frac{0}{0}$ fein gepulverten, reinen Baryt destillirt zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser oder Jodwasserstoff. Nach der anderen Methode stellt man sich aus Jod und wässrigem Ammoniak Jodstickstoff dar und zerlegt diesen nach sorgfältigem Waschen in einem geräumigen Kolben durch allmähliches Erwärmen mit 10 Thln. Wasser auf 60—65° C., zuletzt auf 100° C., wäscht und behandelt das abgeschiedene Jod wie im ersten Falle.

Die physikalischen Eigenschaften des Jods sind sehr charakteristisch; als Handelsprodukt erscheint es in metallglänzenden, grauschwarzen, tafelförmigen Krystallfragmenten, die sehr weich sind und daher leicht und ohne knirschendes Geräusch gepulvert werden können. Licht geht nur durch dünnste Schichten und mit braunrother Farbe; schon durch Schichten von unerheblicher Dicke geht nur das äusserste Roth des Spectrums (39). Das aus Jodstickstoff abgeschiedene, ganz reine Jod ist im festen, wie im geschmolzenen Zustande fast schwarz (STAS). Durch rasches Verdampfen einer ätherischen Jodlösung erhält man dünne, farnkrautähnliche, durchsichtige Jodkrystalle, die das Licht polarisiren und im durchfallenden polarisirten Lichte je nach der Richtung ihrer Hauptachse braun oder schwarz erscheinen (40). Trotz seines hohen Siedepunktes ist das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, daher leicht sublimirbar, greift dabei die Augen stark an, wirkt überhaupt auf alle Gewebe, besonders die Schleimhäute irritirend, ja corrosiv und färbt die Haut vorübergehend braun. Sein Geruch erinnert an Chlor oder an Osmiumsäure.

Das Jod gehört zu den Körpern mit höchstem Krystallisationsbestreben; nur in krystallisirtem Zustande ist es bekannt. Geschmolzen erstarrt es krystallinisch, wie auch die Dämpfe sich krystallinisch condensiren. Schöne Krystalle erhält man aus Alkohol oder Jodwasserstoffsäure; sie gehören dem rhombischen Systeme an (41). Das spec. Gew. ist 4·948 bei 17° (GAY-LUSSAC), nach BILLET (42) 4·917 bei 40·3°, 4·886 bei 60°, 4·857 bei 79·6°, 4·841 bei 89,8°, 4·825 bei 107° und des flüssigen Jods 4·004 bei 107°. Danach dehnt es sich bei steigender Temperatur für je 1° um 0·000235 seines Volumens aus. Es schmilzt zwischen 113° und 115° (STAS), erstarrt bei 113·6° (REGNAULT) (43) und siedet erst über 200° (STAS). Nach früheren Angaben war der Schmp. 107°, der Siedep. (unter Vitriolöl) 180° (GAY-LUSSAC). Im luftleeren Raum schmilzt das Jod nicht, sondern verdampft direkt, ähnlich dem Salmiak, ohne vorher geschmolzen zu sein (44).

Jod leitet die Elektricität nicht (45). Die Schmelzwärme = 11·7, die Verdampfungswärme = 23·95 (FAVRE und SILBERMANN). Die spec. Wärme des starren Jodes ist 0·05412, die des flüssigen das Doppelte 0·10822 nach REGNAULT; die spec. Wärme des Joddampfes bei constantem Druck ist 0·03489 (46).

Ungesättigter Joddampf hat violette Farbe; diese tritt sehr schön zu Tage, wenn man Jod in einen erhitzten Porzellantiegel wirft oder etwas Jod in einem

geräumigen Kolben langsam auf dem Sandbade erhitzt. Gesättigter Dampf erscheint in dünnen Schichten intensiv blau und zwar bis zur höchsten in Glasgefässen erreichbaren Temperatur (STAS). Der gesättigte Dampf ist so dunkel, dass eine Schicht von 10 Centim. Dicke das Tageslicht oder Kerzenlicht nicht durchlässt; er erscheint an den Kanten blau, im durchfallenden Lichte schwarz (DUMAS); Die violette Farbe des dampfförmigen Jodes beruht nach ANDREWS (47) darauf, dass die gelben und grünen Strahlen Absorption in ihm erleiden, während rothes und blaues Licht hindurchgeht; dickere Schichten halten auch alle rothen Strahlen zurück und erscheinen so blau. Ein mit Joddampf angefülltes Hohlprisma, das nur die blauen und rothen Strahlen durchlässt, bricht die letzteren stärker als die blauen. Das Dispersionsvermögen ändert sich umgekehrt proportional der Temperatur (48).

Joddampf ist ausgezeichnet durch orangegelbe Fluorescenz (49), welche besonders erregt wird durch die grünen Strahlen des Spectrums, nicht aber durch die violetten und ultravioletten. Bis jetzt ist dampfförmiges Jod das einzige der Fluorescenz fähige Gas, auch die einzige fluorescirende Substanz, bei der die violetten und ultravioletten Strahlen gänzlich unwirksam sind. Das lichtschwache Spectrum des Fluorescenzlichtes ist continuirlich und am hellsten in Orange. Festes Jod fluorescirt nicht (STOKES).

Der Joddampf ist das dichteste von allen bekannten Gasen; sein spec. Gew. ist 8·6195 (GAY-LUSSAC), 8·716 (DUMAS), 8·65 bei 684° (BINEAU) (50), 8·78 bei Temperaturen bis 1000° (DEVILLE und TROOST). In jüngster Zeit wurden von V. MEYER (51) nach der von ihm ausgearbeiteten Methode neue Bestimmungen ausgeführt mit ganz anderen Resultaten; er erhielt 8·86 (Mittel aus 2 Versuchen) bei 293°, 8·72 (Mittel aus 3 Versuchen) bei ca. 586°, 6·76 (Mittel aus 3 Versuchen) bei ca. 842°, 5·75 bei ca. 1027°, 5·70 (Mittel aus 4 Versuchen) bei ca. 1570°, schliesst aus diesen Ergebnissen auf Dissociation des Joddampfes in höherer Temperatur und folgert aus der leichteren Dissociation des Jods gegenüber Chlor, dass die graduelle Verwandtschaft der Halogene zu Atomen ihres Gleichen derselben Reihe folge wie ihre Affinität zu anderen Stoffen; der Dissociationsvorgang vollzieht sich innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen (ca. 1200°) (52). Zu ähnlichen Resultaten kamen auch CRAFTS und MEIER (53); bei vermindertem Druck beobachteten sie die constante Dichte 8·8 bis ca. 700°, oberhalb dieser Temperatur aber eine um so raschere Abnahme, je geringer die Tension des Dampfes ist. Die Dichtigkeitsänderung wächst bei steigender Temperatur rasch an bis zur Mitte der Dichtigkeitscurve und nimmt weiterhin ab bis Null. Für schwache Spannungen (0·3 Atm.) wird zw. 1400°—1520° die Dichte wieder constant und gleich der Hälfte der normalen; damit bestätigt sich die Annahme des allmählichen Zerfalls des Jodmoleküls J_2 in zwei Jodatome J. TROOST (54), der auch bei niederen Temperaturen eine Verminderung der Dichte constatirt, sobald der Druck sich verringert, führt dies Verhalten nicht auf Dissociation oder Umwandlung in eine isomere Modifikation zurück, sondern hält das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz nicht anwendbar für Joddampf. Zu gleicher Ansicht kommt BERTHELOT (55) über die Dichtigkeitsänderungen des Jods und der Halogene, auf die ja auch das Gesetz der spec. Wärmen keine Anwendung habe, wie sie denn überhaupt in thermischer Beziehung unter den Gasen, deren Moleküle aus 2 Atomen bestehen, eine Gruppe für sich bilden (56).

Das Jod ist einer der wenigen Körper, welche eine spectroscopische Untersuchung in fester, flüssiger und gasförmiger Form gestatten. Wenn von

dem Absorptionsspectrum die Rede ist, so meint man damit gewöhnlich das des violetten Dampfes, das zuerst von BREWSTER, später und genauer von PLÜCKER (57) und THALÉN (58) untersucht wurde. Bei gewisser Dicke zeigt dasselbe zahlreiche, feine Linien, die sich von Roth bis zum Violett erstrecken. Nur in dieser Hälfte des Spectrums findet Absorption statt, die sowohl durch Temperaturerhöhung als auch durch dickere Schichten gesteigert wird unter Bildung eines mehr bandartigen Spectrums, wie solches bei Jodlösungen auftritt. Aber selbst wenn ein Maximum der Absorption erreicht und diese ganze Hälfte des Spectrums bis Violett continuirlich verschwunden ist, bleibt der violette Theil selbst völlig intact; daher auch die violette Farbe des Joddampfes. Bei festem und flüssigem Jod, sowie bei Jodlösungen, ist das schöne Spectrum des Joddampfes nicht wieder zu erkennen. Die Spectren festen und flüssigen Jods sind fast identisch (59) und bestehen nur aus dem rothen Theil bis D, von wo ab im geschmolzenen Jod sehr rasch, im festen langsamer zunehmende Absorption eintritt.

Das Emissionspectrum im GEISSLER'schen Rohre besteht aus zahlreichen hellen Linien, namentlich in Gelbgrün und Gelb. Bei elektrischem Inductionsstrom von schwacher Tension erhält man helle Linien, welche mit den dunklen des Absorptionsspectrums zusammenfallen (60). Ein gleiches fand WÜLLNER (61) bei Joddampf, den er in einer Wasserstoffgasflamme zum Glühen brachte. Bei Rothgluth entsteht ein continuirliches Spectrum.

Die Polarisation des Lichtes durch Jodkrystalle hat CONROY (62) untersucht; sie sind doppelbrechend und in Folge ungleicher Absorption dichroïtisch, dunkelroth und bräunlichgelb.

Die Löslichkeit des Jods im Wasser ist sehr gering; nach WITTSTEIN (63) löst sich 1 Thl. Jod in 5524 Thln. Wasser von 10—12°, nach GAY-LUSSAC in 7000 Thln., nach BOSSE in 3800 Thln. bei 15°, nach DOSSIOS und WEITH (64) in 6582 Thln. bei 6·3°; nach letzteren löst reines Wasser von 6·3° im Liter 0·01519173 Grm. Jod. Allmählich wächst indess der Jodgehalt etwas in Folge der Bildung von kleinen Mengen Jodwasserstoffsäure (ähnlich Chlorwasser) auch in sorgfältig verschlossenen Gefässen, wenn sie Luft enthalten, nicht aber wenn sie völlig angefüllt sind. Die wässrige Lösung ist bräunlichgelb, zeigt Jodgeruch, entfärbt sich im Sonnenlicht und zerstört die blaue Farbe des Lackmus und Indigo. Diese bleichende Wirkung wird durch Zusatz von Salzsäure — umgekehrt wie bei Chlorwasser — geschwächt (65). Nach Erhitzen wässriger Jodlösung fällt durch Bleiacetat sowohl Jodblei als jodsaures Blei; nach Anderen (66) zersetzt Jod das Wasser nur bei Gegenwart von Metallsalzen (z. B. Bleiacetat).

Eine krystallinische Verbindung mit Wasser, wie solche Hydrate Chlor und Brom in der Nähe des Gefrierpunktes bilden, giebt Jod nicht. Seine Löslichkeit in Wasser wird durch Zusatz von Salzen, namentlich Salmiak und salpetersaurem Ammon wesentlich erhöht, ebenso durch Gerbsäure (67). Nach KOLLER (68) ist bei Zusatz von 3·3 Thln. Gerbsäure 1 Thl. Jod löslich in 450 Thln. Wasser von 12°. Besonders leicht löslich ist Jod in wässrigen Lösungen von Jodwasserstoff und Jodmetallen. Die Löslichkeit von Jod in Jodkaliumlösung (LUGOL'sche Lösung) wächst mit dem Gehalt an Jodid, Jod und Jodkalium ziemlich in gleichem Verhältniss enthaltend, beruht indess wohl kaum auf Bildung einer chemischen Verbindung, etwa Kaliumpolyjodid (69), da durch Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform das gelöste Jod wieder völlig entzogen werden kann, durch Bleiacetat auch kein Bleipolyjodid gefällt wird (64).

DOSSIOS und WEITH geben folgende Tabelle:

spec. Gew.	Procente Jodkalium	Jod
1·0234	1·802	1·173
1·0433	3·159	2·303
1·0668	4·628	3·643
1·0881	5·935	4·778
1·1112	7·201	6·037
1·1382	8·663	7·368
1·1637	10·063	8·877
1·1893	11·034	9·949
1·2110	11·893	11·182
1·2293	12·643	12·060

Alkohol und Aether lösen reichlich Jod; die 10proc. Lösung in Alkohol vom spec. Gew. 0·830 bildet die officinelle *Tinctura Jodi.* Verdünnt sind diese Lösungen gelb, concentrirt aber dunkelbraun; allmählich zersetzen sie sich gleich der wässrigen Lösung unter Bildung von Jodderivaten und Jodwasserstoff, der sein Vorhandensein durch die saure Reaction anzeigt, die der Flüssigkeit verbleibt nach Entjodung mittelst Kupferfeilspänen (HERZOG). 1 Thl. Jod löst sich in 100 Thln. Glycerin, eine Lösung, die therapeutische Anwendung findet. Als beste Lösungsmittel für Jod können Chloroform und Schwefelkohlenstoff gelten, letzterer besonders löst es mit prächtig violetter, dem Joddampf ähnlicher Farbe. Bei äusserst geringen Mengen von Jod ist die Farbe rosenroth, im übrigen ist die Intensität so stark, dass dadurch der Schwefelkohlenstoff zu einem der empfindlichsten Reagentien auf Jod wird; einer wässrigen Lösung kann es durch Schütteln damit fast vollständig entzogen werden (70). Chloroform löst Jod mit rother Farbe, enthält ersteres aber auch nur wenig Alkohol, so erscheint die Lösung braun (Jod als Reagens auf Alkohol in Chloroform). Auch Benzin und andere flüssige Kohlenwasserstoffe lösen Jod mit violetter Farbe. Arsentrichlorid löst in 100 Thln. bei 0° —8·42 Thle., bei 96° —36·89 Thle.; beim Abkühlen scheidet sich das Jod in grossen Krystallen ab (71). Auch in flüssiger schwefliger Säure (72) löst es sich, ebenso in flüssigem Schwefelsäureanhydrid (73), doch scheint letzteres wohl auf Bildung chemischer Verbindungen zu beruhen.

Die Jodlösungen theilen sich in violette (Schwefelkohlenstoff, Chloroform) und gelbe, resp. rothbraune (Alkohol, Aether etc.). Letztere absorbiren namentlich das violette Ende (59) bis etwa zur Mitte zwischen *D* und *E;* conc. alkoholische Lösungen absorbiren auch Strahlen in Gelb und Roth. Die violetten Lösungen absorbiren stark die Strahlen mittlerer Brechbarkeit, namentlich an der Grenze von Gelb und Blau; es treten breite, homogene Schatten auf, hinsichtlich ihrer Lage etwa dem Streifensystem des Joddampfes entsprechend, aber keine Spur von Streifen und Bändern (74). In dünnen Schichten erscheinen sie roth, in dichteren violett, weil die violetten Strahlen noch durchgelassen werden, nachdem das rothe Ende schon absorbirt ist, ein Dichroïsmus, der ja auch beim festen Jod zu beobachten. In ganz conc. Lösungen werden alle Lichtstrahlen absorbirt; unverändert passiren nur die ultravioletten Strahlen und benutzt TYNDALL eine solche conc. Lösung als Strahlenfilter zur Isolirung der Wärmestrahlen. Die Verschiebung der Absorption von Strahlen stärkerer Brechbarkeit in den gelben Lösungen zu dem schwächer abgelenkten Grün in der Schwefelkohlenstofflösung beruht auf dem so bedeutend höheren Brechungsexponenten des Lichtes in letzterem.

Jod in freiem Zustand färbt Stärkekleister blau oder blauschwarz; auch essigsaures Lanthan giebt Blaufärbung mit Jod.

In seinen chemischen Eigenschaften schliesst sich das Jod eng an Brom und Chlor an, nur ist sein Verbindungsbestreben mit anderen Elementen weniger energisch, und nimmt es in dieser Hinsicht unter den Halogenen die Stelle nach dem Chlor und Brom ein. Besonders prägnant tritt diese geringere Affinität hervor bei solchen Elementen, die sich mit Brom und bes. mit Chlor in mehreren Verhältnissen vereinigen; mit Jod treten diese nur in jener den niedrigsten Verhältnissen entsprechenden Verbindungsstufe auf — vielleicht spielt auch die Grösse, resp. Schwere der Jodatome hierbei eine Rolle. Nur dem Sauerstoff gegenüber gestalten sich die Verhältnisse so ziemlich umgekehrt; denn während Jod aus seinen Verbindungen durch Chlor oder Brom deplacirt wird, werden letztere durch das Jod verdrängt aus ihren entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Auch die Bildungswärme, die ja ein direktes Maass für die chemische Affinitätsgrösse, ist nach THOMSEN für Jodsäure die grösste (75).

Gleich Brom und Chlor vereinigt sich Jod mit vielen Elementen, Metalloiden wie Metallen, direkt, auch mit Wasserstoff, wenn damit auch erst in höherer Temperatur und in Gegenwart von Platin. Von Metalloiden gehen direkte Verbindung ein Schwefel, Selen, Arsen, Antimon, das gepulvert in Joddampf gebracht, sich von selbst entzündet, Phosphor in der gelben Modification gleichfalls unter Feuererscheinung. In höherer Temperatur sind indess diese Verbindungen nicht beständig, auch mit Alkalien etc. zersetzen sie sich zumeist leicht.

Von den Jodmetallen lassen sich die meisten direkt erhalten, oft unter Wärme- und Lichterscheinung, so bei Quecksilber; die Verbindung mit Kalium erfolgt explosionsartig, während sich Jod mit Natrium gefahrlos zusammenschmelzen lässt.

Diese Metalljodide sind in der Hitze beständiger und lassen sich z. Th. sublimiren, aber völlig unzersetzt selbst Jodkalium nicht (76); im Sauerstoffstrom geglüht, erleiden alle Zersetzung mit Ausnahme von Jodsilber und Quecksilberjodid (77). Die Jodide der Alkalien und alkalischen Erden sind farblos wie deren Bromide und Chloride und gleich diesen in Wasser leicht löslich; die der alkalischen Erden zersetzen sich beim Eindampfen der wässrigen Lösungen. Manche Metalljodide sind lichtempfindlich, viele lebhaft gefärbt und in Wasser unlöslich; so ist Quecksilberjodid scharlachroth, Quecksilberjodür grüngelb, Jodsilber, Jodblei und Thalliumjodür gelb, Palladiumjodür braunschwarz. Diese schwerlöslichen Jodide erhält man durch Wechselzersetzung, die leicht löslichen aus Metall, Jod und Wasser, oft auch unter Zuhilfenahme von Eisenjodürjodid, Fe_3J_8, das man aus Eisenfeile, Jod und Wasser darstellt und durch die betreffende Base zerlegt. Natürlich entstehen sie auch aus Jodwasserstoffsäure mit Metall-Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten; aber die Jodwasserstoffsäure ist kein Handelsartikel wie das elementare Jod.

Jod vermag direkt in Ammoniak die Wasserstoffatome ganz oder theilweise zu ersetzen. In organischen Verbindungen tritt Jod viel weniger energisch substituirend für Wasserstoff ein als Brom und Chlor, theils wegen seiner schwächeren Affinität überhaupt, theils aber auch wegen der umgekehrt reducirenden Wirkung des sich bildenden Jodwasserstoffs. Jod besitzt indess eine grössere Haftenergie gegenüber organischen Resten als Chlor (78); dieselbe nimmt mit steigendem Moleculargewicht jener Reste zu. Bemerkenswerth ist die Bildung von Jodwasserstoff bei Einwirkung von Jod auf Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung von Sauer-

stoff, während umgekehrt in conc. Lösungen Jodwasserstoff durch Wasserstoffsuperoxyd unter Jodabscheidung zersetzt wird. Während Jod leicht durch Salpetersäure, chlorsaure oder bromsaure Salze oxydirt wird, wirkt es selbst bei Gegenwart von Wasser oxydirend auf viele niedrige Oxyde, bleichende Eigenschaften besitzt es indess kaum. Wichtig ist die Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure; auch arsenige Säure wird übergeführt in Arsensäure, Ferrosalze in Ferrisalze. Von technischer Bedeutung ist die Einwirkung von Jod auf alkalische Laugen; es entsteht Alkalijodid und Jodat, welch' letzteres durch gelindes Glühen mit feinem Kohlenpulver in Jodid übergeführt wird, auf welche Weise das zumeist gebrauchte Jodpräparat, das Jodkalium, gewöhnlich dargestellt wird.

Das Atomgewicht von Jod war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. BERZELIUS (79) erhielt bei Umwandlung von Jodsilber in Chlorsilber in drei Versuchen im Mittel 126·30, DUMAS (80) auf gleiche Weise in 2 Versuchen 127·04 und 127·01. GAY-LUSSAC (81) kam durch Synthese des Jodzinks zur Zahl 125. MARIGNAC (82) fand durch 3 Synthesen des Jodsilbers die Zahl 126·84 im Mittel, durch fünf Bestimmungen derjenigen Menge Jodkalium, welche erforderlich ist zum Ausfällen eines bekannten Gewichtes in Salpetersäure gelösten Silbers 126·847, STAS bei seinen klassischen Versuchen durch 6 Synthesen von Jodsilber ($Ag = 107·93$) das Atomgewicht im Mittel $= 126·855$ und durch drei Analysen von jodsaurem Silber 126·857. Durch Combination seiner Resultate mit denen von MARIGNAC giebt STAS als die wahrscheinlichste Zahl 126·848. Für $H = 1$, $O = 15·96$ ergiebt sich für Jod also das Atomgewicht 126·53, das Molekulargewicht $J_2 = 253·06$. Gewöhnlich nimmt man $J = 127$ als abgerundete, jedenfalls aber etwas zu grosse Zahl an. Das Atomvolumen von festem Jod ist dem von festem Brom gleich: $\frac{80}{3 \times 18} = \frac{127}{4 \times 95} = 25$.

Wie Chlor und Brom ist Jod ein einwerthiges Element; viele nehmen es namentlich in seinen Sauerstoffverbindungen auch als 3-, 5-, ja 7-werthig an.

Die erste Anwendung erfuhr Jod in der Therapie und zwar schon bald nach seiner Entdeckung. Die Form ist die alkoholische Jodlösung (Jodtinktur), auch die Lösung in Glycerin oder Jodkaliumlösung, hauptsächlich aber als Jodkalium. Die therapeutische Anwendung geschieht äusserlich und innerlich; die Wirkung ist eine locale (irritirende), wohl beruhend auf seiner Verbindung mit den Eiweisskörpern, Schleim etc. oder auf Wasserstoffentziehung unter Bildung von Jodwasserstoff und eine entfernte, gleichfalls reizende, in grösseren Gaben paralytische Erscheinung hervorrufend. Jod findet Anwendung bei Skropheln, Syphilis, Kropfbildung und bewirkt Resorption der Drüsenanschwellungen. Viele als Kropfmittel etc. berühmte Mineralwässer verdanken ihre Eigenschaften dem Jodgehalt. In grösseren Dosen bewirkt Jod Intoxicationen, acute und chronische, welch letztere als (constitutioneller) Jodismus bezeichnet werden. BINZ (83) beobachtete centrale Nervenlähmung ohne vorausgehende Krämpfe und erklärt diese Lähmung durch unmittelbare Hemmung der Thätigkeit des Protoplasmas in den Nervencentren. Andererseits wurde Jod als eines der wenigen Antidote bei Alkaloidvergiftungen in Vorschlag gebracht, auch gegen Schlangenbiss (84). Jodkalium wird in bedeutenden Mengen therapeutisch verbraucht; zum allerkleinsten Theile in der Photographie (85). Der Jodverbrauch wurde in neuerer Zeit am meisten gesteigert durch dessen Verwendung in der Anilinfarbenindustrie zur Herstellung grüner, blauer und violetter Farbstoffe, was zu einer wesentlichen Preissteigerung

vor einigen Jahren geführt, ein Umstand, der mit gutem Erfolg nach Ersatzmitteln suchen liess. SHERMAN empfahl Jod zur Entziehung von Schwefel und Phosphor aus Eisen und Stahl.

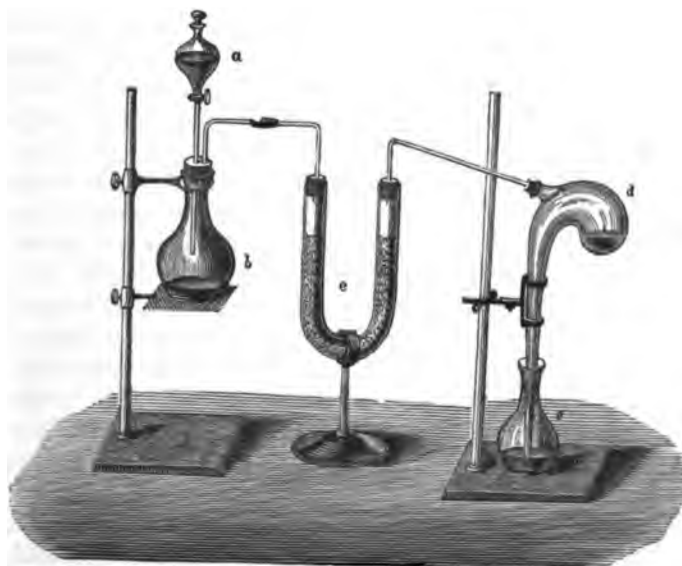
Käufliches Jod ist selten rein; sein Wassergehalt ist oft sehr bedeutend. Nach BOLLEY (86) bestimmt man denselben durch Zerreiben mit Quecksilber unter Zusatz von etwas Alkohol, sorgfältiges Trocknen und Wägen; der Gewichtsverlust ist Wasser. Um etwaigen Aschengehalt zu bestimmen, erhitzt man nach WANKLYN eine bestimmte Menge in einem Schälchen und wiegt den Rückstand (87). Bei Anwesenheit anderer Verunreinigungen bedient man sich zur Gehaltsbestimmung an reinem Jod der Löslichkeit desselben in conc. Lösung von schwefligsaurem Alkali. Die filtrirte Lösung wird mit salpetersaurem Silber gefällt (88), der Niederschlag mit Ammoniak gewaschen zur Entfernung anderer Silberhalogene und mit salpetersäurehaltigem Wasser gekocht zur Entfernung von etwa vorhandenem schwefelsauren Silber. Aus dem so gereinigten Jodsilber berechnet man den Jodgehalt.

Jodwasserstoff, JH. Die Affinität von Jod und Wasserstoff ist zu schwach, als dass unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Verbindung der beiden Elemente stattfände. Während noch bei der Entstehung von Bromwasserstoff Wärmeentwicklung stattfindet, sind zur Bildung von Jodwasserstoff 6036 Wärmeeinheiten nöthig (75), die Entstehung aus den Elementen findet daher erst in höherer Temperatur statt, beim Durchleiten von Joddampf und Wasserstoff durch ein glühendes Rohr (GAY-LUSSAC), besonders in Gegenwart von Platinschwamm (104) oder auch Glas. Stets aber ist die Verbindung nur eine theilweise. Auch aus den Jodmetallen kann die Jodwasserstoffsäure nicht gewonnen werden durch Deplacirung mittelst einer stärkeren Säure; hierbei zeigt sich ihre noch grössere Unbeständigkeit als die der Bromwasserstoffsäure, da z. B. wenig verdünnte Schwefelsäure zum grossen Theile und unter Jodabscheidung reducirt wird zu schwefliger Säure, ja sogar bis zu Schwefelwasserstoff. Vielen wasserstoffhaltigen Körpern, organischen Verbindungen, wie auch Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart von Wasser), Phosphorwasserstoff, selbst Wasser in allerdings sehr minimaler Menge, entzieht das Jod theilweise Wasserstoff unter Bildung von Jodwasserstoff. Die Zersetzung des Wassers durch Jod findet leicht statt bei Gegenwart eines Körpers zur gleichzeitigen Aufnahme des Sauerstoffs, also besonders niedriger Oxydationsstufen z. B. von Phosphor, Schwefel, Arsen etc. Zur Darstellung kann diese Bildungsweise benutzt werden, indem man unterschwefligsaure oder besser schwefligsaure Salze (6 Thle.) mit Wasser (1 Thl.) zerreibt, erwärmt und Jod (3 Thle.) allmählich zugiebt (105). Meist indess geschieht seine Darstellung in der Weise, dass man zuerst das Jod an Phosphor bindet und den Jodphosphor durch Wasser in Jodwasserstoff und Phosphorsäure zerlegt; letztere wird nicht wie Schwefelsäure reducirt. Man kann dabei den Jodphosphor im Augenblick seines Entstehens durch Wasser zersetzen, indem man zu amorphem Phosphor (1 Thl.) und Wasser (15 Thle.) allmählich Jod (20 Thle.) zufügt, anfänglich kühlt und dann gelinde erwärmt (106) oder ihn aus 10 Thln. Jod und 1 Thl. gelbem Phosphor zuerst darstellen und dann durch Erwärmen mit Wasser (4 Thln.) zerlegen (107). Auch aus 20 Thln. Jod, 14 Thln. Jodkalium und 1 Thl. amorphem Phosphor kann durch Erwärmen mit Wasser Jodwasserstoff gewonnen werden. Eine sehr gebräuchliche Darstellungsmethode ist die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod. Die zur Bildung von Jodwasserstoff nöthige Wärmemenge ist grösser, als die bei Zersetzung des Schwefelwasserstoffs auftretende, wesshalb

die Umsetzung nur in Gegenwart von Wasser erfolgen kann, durch die in Folge der Absorption des sich bildenden Jodwasserstoffs auftretende Wärme. Diese Absorptionswärme nimmt indess mit der Concentration ab und ist die Ursache, dass auf diese Weise nur eine Säure von 1·56 spec. Gew., entsprechend etwa 50 § Gehalt, dargestellt werden kann (108).

Am besten dürfte sich folgende Methode empfehlen: Man suspendirt fein gepulvertes Jod in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, vielleicht in einer umgekehrten Retorte mit weitem Hals (wie zur Bereitung von Chlorwasser nach LIEBIG), und setzt das Jod nach und nach zu. Die anfänglich gebildete Jodwasserstoffsäure löst dann das nachgegebene Jod, das so nicht durch Einhüllen in abgeschiedenem Schwefel der Reaktion entzogen wird ($H_2S + J_2 = 2HJ + S$). Ist alles Jod eingetragen, tritt beim Umschütteln keine Jodfärbung mehr auf und riecht die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff, so ballt man durch starkes Schütteln den abgeschiedenen Schwefel zusammen, filtrirt, lässt den Schwefelwasserstoff abdunsten durch gelindes Erwärmen und destillirt. Zunächst geht fast reines Wasser über und bei 126—128° destillirt dann eine Säure vom spec. Gew. 1·7.

Diese Säure nun benutzt man zur Herstellung einer concentrirten (109), indem man Jod (ca. 2 Thle.) darin auflöst und diese Lösung aus einem Scheidetrichter *a* (Fig. 156) in einen Kolben *b* zu amorphem Phosphor zutropfen lässt, der mit Säure derselben Concentration angefeuchtet ist. Der sich entwickelnde Jodwasserstoff geht durch ein weites U-Rohr *c*, gefüllt mit Glasscherben und amorphem Phosphor, beides durchtränkt mit Jodwasserstoffsäure, um mitgerissenen Joddampf zurückzuhalten, resp. in Jodwasserstoff umzuwandeln. Zur Absorption in Wasser legt man ein mit Eis zu kühlendes Gefäss *e* vor und schaltet eine Retorte dazwischen, wie es Fig. 156 zeigt, um das Zurücksteigen zu verhindern, resp. unschädlich zu machen. Will man trockenes Gas, so kann man zwischen *c* und *d* noch ein U-Rohr einschalten mit Chlor- oder Jodcalcium, eventuell auch noch ein weiteres mit Phosphorsäureanhydrid. Anfänglich darf nicht zu rasch erwärmt werden, da zuerst phosphorige Säure gebildet wird, die bei höherer Temperatur sich bekanntlich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff spaltet, welch letzterer dann mit Jodwasserstoff Jodphosphonium bildet, das in schönen Würfeln sublimirt.



(Ch. 156.)

Zweckmässig erscheint auch eine von BRUYLANTS (110) in jüngster Zeit vorgeschlagene Methode. Die Eigenschaft des Jodes, sich mit gewissen organischen Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verbinden und in der Wärme sich dann in Form von Jodwasserstoff wieder abzuscheiden, hat schon LAURENT zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure in Anregung gebracht. BRUYLANTS empfiehlt nun das durch Destillation des Copaivabalsams erhaltene (50—80 §) Copaivaöl, einen Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Terpene, mit dem man die dreifache Menge Jod (oder Brom) in die Wasserstoffsäure überführen kann. Man bringt das Oel (ca. 60 Grm.) in eine geräumige, tubulirte Retorte mit Rückflusskühler, wärmt etwas an, löst nach

und nach etwa 20 Grm. Jod darin auf und lässt nun die Temperatur steigen; es beginnt rasch eine reichliche und gleichmässige Gasentwicklung. Lässt dieselbe nach, so trägt man weitere Mengen Jod ein, diesmal mehr, da die Lebhaftigkeit der Reaction allmählich abnimmt und fährt so fort, bis ca. 150 Grm. Jod verbraucht sind, die etwa die gleiche Gewichtsmenge Jodwasserstoff liefern.

In ähnlicher Weise bildet sich Jodwasserstoffsäure auch beim Erhitzen von Jod mit Colophonium (111).

Jodwasserstoff ist gleich Chlor- und Bromwasserstoff ein farbloses, saures, nicht brennbares Gas, das an der Luft starke Nebel bildet. Da es in Wasser ungemein löslich ist und von Quecksilber zersetzt wird, leitet man es am besten mittelst langen Rohres auf den Boden einer trocknen Flasche, aus der es vermöge seiner Schwere die Luft verdrängt. Sein spec. Gew. ist 4·3757 (THOMSEN), 4·4429 (GAY-LUSSAC); ein Liter Gas wiegt nahezu 5·72 Grm. Jodwasserstoff lässt sich durch Kälte und Druck leicht verdichten zu einer farblosen oder gelblichen (KEMP) Flüssigkeit, die bei —55° zu einer farblosen, klaren, eisartigen Masse erstarrt (112). Die Tension der verflüssigten Säure ist bei —17·8° nur 2 Atm., bei 0° das Doppelte. Trockner, gasförmiger Jodwasserstoff bleibt im zugeschmolzenen Rohre bei Lichtabschluss völlig unverändert (113). Auch im vollen Sonnenlichte ist seine Zersetzung nur eine langsam vorschreitende, aber unbegrenzte, da die entgegengesetzte Wirkung ja nicht stattfindet; mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure findet sie unter Entzündung statt. Die Zersetzung durch die Wärme beginnt langsam bei 180°, über 400° rasch fortschreitend (114); erhöhter Druck oder Gegenwart von Platinschwamm beschleunigen den Zerfall. Die Zersetzung macht sich in allen diesen Fällen sehr leicht kenntlich durch die violette Färbung in Folge abgeschiedenen Jodes.

In kleinen Mengen deplaciren die Halogene Chlor und Brom unter Wärmeentwicklung das Jod im Jodwasserstoff, in grösserer Menge bilden sie mit dem abgeschiedenen Jod Chlorjod resp. Bromjod, in welcher Form dann das Jod durch die gebräuchlichen Erkennungsmittel nicht angezeigt wird. Auch viele Chlorverbindungen zersetzen Jodwasserstoffgas; Chlorsilber bildet mit conc. Jodwasserstoffsäure unter Erwärmung Salzsäure und Jodsilber (115) und entsprechend der thermischen Theorie findet auch begrenzte Verdrängung von Salzsäure aus den Metallchloriden, sowie von Bromwasserstoffsäure aus den Metallbromiden durch Jodwasserstoffsäure statt (116). Während Jod den Schwefel im Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser verdrängt, auf trocknen Schwefelwasserstoff aber auch im geschlossenen Rohr bei 500° ohne Einwirkung bleibt, wird Jodwasserstoff von Schwefel (auch von Selen) schon in der Kälte zersetzt, rasch bei 100° oder 500° ($2HJ + S_{(n+1)} = H_2S + J_2S_n$), Thatsachen, die völlig im Einklang stehen mit den von BERTHELOT (117) gefundenen Bildungs- und Umsetzungswärmen. Darnach muss auch Sauerstoff das Jod aus dem Jodwasserstoft verdrängen. Ein Gemenge von Jodwasserstoffgas und Sauerstoff zersetzt sich beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unter Bildung von Wasser und Jod; kommen 4 Vol. Jodwasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff, so lässt sich dies Gemenge entzünden und brennt mit rother Flamme. Wie rasch Jodwasserstoff auch unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird, zeigt seine wässrige Lösung beim Aufbewahren (s. unten). Jodwasserstoff wirkt auf amorphen Phosphor auch bei 100° nicht ein; beim Ueberleiten über gelben Phosphor aber bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Phosphordijodür. Die gleiche Reaktion findet auch in conc. wässriger Lösung der Säure statt, nur langsamer; bei überschüssigem Phosphor zersetzt sich die Jodwasserstoffsäure

nach und nach in phosphorige Säure und Jodphosphonium ($2P + HJ + 3H_2O = PH_4J + PO_3H_3$) (118). Viele sauerstoffhaltige Verbindungen geben Sauerstoff, theilweise oder ganz, an den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure ab unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Jod, so conc. Wasserstoffhyperoxyd, starke Schwefelsäure, schweflige Säure (119), die Stickstoffsäuren, unterchlorige Säure, Jodsäure, Ueberjodsäure, Chromsäure und Chromate; metallische Peroxyde bilden Jodmetall, Jod und Wasser, übermangansaures Kali erzeugt jodsaures Kali.

Wie Chlor- und Bromwasserstoff ist auch Jodwasserstoff in Wasser ausserordentlich löslich und wird unter Wärmeentwicklung in grossen Quantitäten absorbirt; 1 Mol. des Gases entwickelt dabei 19210 Wärmeeinheiten nach THOMSEN. Auch beim Verdünnen von conc. Säure mit Wasser wird Wärme erzeugt. Bei grossem Wasserzusatz, 100—250 Mol. zu einer Säure, die auf n Mol. Wasser 1 Mol. Jodwasserstoff enthält, ist die entwickelte Wärme $Q = \frac{11740}{n} - 500$ (bei $n < 20$) und $= \frac{11740}{n}$ (bei $n > 20$). Das Molekularvolumen einer solchen Säure von $\frac{1}{n}$ Mol. Jodwasserstoff auf 1 Mol. Wasser ist $V = 18n + 35{\cdot}5$ (120). Die wässrige Lösung, welche man erhält durch Einleiten des nach einer der oben angeführten Methoden erhaltenen Gases in Wasser, ist eine stark saure, stechend wie das Gas riechende und, wenn frisch dargestellt, farblose Flüssigkeit; beim Aufbewahren zersetzt sie sich, gleichviel ob concentrirt oder verdünnt, nicht im Sonnenlicht, aber schon nach einigen Stunden auch bei völligem Lichtabschluss (113) durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von Jod, das sich anfänglich mit gelber bis rothbrauner Farbe löst, bei eingetretener Sättigung oft in gut ausgebildeten Krystallen sich absetzt. Eine bei 0° gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 1·99—2·00 (121); sie raucht stark an der Luft, wie alle Säure von mindestens dem spec. Gew. 1·7, und entwickelt beim Erwärmen auf 40—50° reichlich Jodwasserstoff. So geht conc. Säure unter Jodwasserstoffverlust, verdünnte unter Wasserabgabe in eine bei 127° ziemlich constant siedende Lösung über, die das spec. Gew. 1·67—1·70 (122) zeigt und ca. 57 % Säure enthält. Beim Durchleiten von trocknem Wasserstoff durch eine wässrige Lösung beliebiger Concentration entsteht bei 15—19° eine Säure von ca. 60·5 % Gehalt, bei 100° von ca. 58·3 % (123). Spec. Gewichtstabellen wässriger Jodwasserstoffsäure von verschiedenem Gehalt gaben TOPSOË (124) und WRIGHT (125); die des letzteren ist theilweise durch graphische Darstellung gewonnen.

Folgendes ist die Tabelle nach TOPSOË:

Temp.	spec. Gew.	Proc. HJ	Temp.	spec. Gew.	Proc. HJ	Temp.	spec. Gew.	Proc. HJ
13·5°	1·017	2·286	13·5°	1·2535	28·41	13·5°	1·542	49·13
13·5°	1·052	7·019	13·5°	1·274	30·20	13°	1·572	50·75
13·5°	1·077	10·15	13°	1·309	33·07	12·5°	1·603	52·43
13°	1·095	12·21	13°	1·347	36·07	14°	1·630	53·93
13·5°	1·102	13·09	13°	1·382	38·68	13·7°	1·674	56·15
13·5°	1·126	15·73	13°	1·413	40·45	13°	1·696	57·28
13·5°	1·164	19·97	13°	1·451	43·39	12·5°	1·703	57·42
13·8°	1·191	22·63	13°	1·486	45·71	13·7°	1·706	57·64
13·8	1·225	25·86	13°	1·528	48·22	12°	1·708	57·74

Obgleich der Gehalt vom Druck abhängig, enthält die Säure mit constantem Siedepunkt vielleicht doch eine bestimmte Verbindung mit Wasser, ein Hydrat ähnlich der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Nach BERTHELOT (126) scheint es nicht wie bei diesen 2 Mol. Wasser zu enthalten, sondern annähernd 3 Mol., konnte indess auch bei —30° noch nicht fest erhalten werden.

Setzt man den Procentgehalt wässriger Salzsäure (innerhalb der Grenze 1·05 bis 1·20 für das spec. Gew.) = 1, so ist derjenige von Bromwasserstoffsäure = 0·64, von Jodwasserstoffsäure = 0·54 nach WRIGHT.

Der elektrische Strom zersetzt die wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodsäure und Wasserstoff (127). Flüssiger Jodwasserstoff ist ein schlechter Leiter der Elektricität (128), nach HITTORF's (129) Auffassung der Elektrolyte als Salze also ein ausnahmsweises Verhalten, das aber auch Chlor- und Bromwasserstoff zeigen.

Mit Metallen und Metalloxyden bildet Jodwasserstoff die Jodide.

Für organische Körper ist die Jodwasserstoffsäure ein kräftiges Reduktionsmittel und gelangt mit und ohne Phosphor zur Anwendung. Besonders Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxysäuren wie Carbonsäuren werden reducirt, oft bis zu Kohlenwasserstoffen, ungesättigte Verbindungen in gesättigte übergeführt, Benzol sogar zu Hexan reducirt (130). Die verseifende Wirkung auf Ester ist bei Jodwasserstoffsäure stärker als bei Chlor- und Bromwasserstoffsäure; sie wächst mit dem Moleculargewicht (131).

Jodsäuren.

Unter den Halogenen besitzt Jod die stärkste Affinität zum Sauerstoff, vermag sich indessen ebensowenig wie Chlor und Brom direkt damit zu verbinden. Auch sind seine bis jetzt mit Sicherheit bekannten Sauerstoffverbindungen weniger zahlreich als die entsprechenden, gut charakterisirten Chlorverbindungen; die sauerstoffreichsten sind auch beim Jod zugleich die beständigsten. Durch Einwirkung von Ozon auf Jod oder des elektrischen Stromes auf Sauerstoff und Joddampf in einer Röhre bilden sich nach OGIER (132) alle Jodoxydationsstufen von der jodigen Säure bis zur Ueberjodsäure je nach dem quantitativen Verhältniss der beiden Elemente in den verschiedenen Regionen der Röhre; einige Versuche lassen sogar vermuthen, dass diese Grenze noch überschritten werden kann. In seinen Sauerstoffverbindungen spielt Jod vielfach die Rolle eines mehrwerthigen Elementes.

Unterjodige Säure, JOH, ist so wenig wie das hypothetische Anhydrid J_2O bis jetzt isolirt. In wässriger Lösung erhält man sie vorübergehend resp. Salze derselben analog der unterchlorigen Säure beim Eintragen von Jod in alkalische Laugen. Bekanntlich bildet sich so Jodid und Jodat, anfänglich aber entsteht auch bei überschüssigem Alkali eine gelbliche, eigenthümlich safranartig riechende Flüssigkeit von bleichenden Eigenschaften, die Stärke bläut und Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt (133). Diese den Hypochloriten analogen Eigenschaften verschwinden allmählich beim Stehen, beim Kochen sofort unter Bildung von Jodid und Jodat. Viel geeigneter zur Darstellung erscheint Kalkhydrat, das beim Zerreiben mit Jod und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Menge (nach Bleichkraft ermittelt ca. 14,6 % des Gesammtjodgehaltes) einer farblosen, schwach jodoformähnlich riechenden, Indigo, Cochenille etc. bleichenden Verbindung giebt, die jedenfalls dem Chlorkalk analog als »Jodkalk,« $Ca(OJ)_2$ oder $Ca(OJ)_2 + CaJ_2$, zu betrachten ist (134). Diese Jodkalklösung ist weit beständiger als die unterjodigsauren Alkalien, wird auch durch anhaltendes Kochen nur etwa zur Hälfte zersetzt; die durch Salzsäure freigemachte unterjodige Säure zerfällt aber sofort unter Jodabscheidung. Sie kann auch erhalten werden aus einem Hypochlorit durch Wechselzersetzung mit überschüssigem Kaliumjodid und -carbonat (133). Vielleicht ist unterjodige Säure auch in dem durch Kali entfärbten Jodstärkekleister enthalten. Gefälltes Quecksilberoxyd, das als Sauerstoff-

überträger functionirt, erzeugt sie mit Jod bei Gegenwart von Wasser erst auf Zusatz von Amylen, leichter in alkoholischer Lösung beim Schütteln; sie zerfällt indess rasch in Jodsäure und Jod (135).

Unterjodigsäure-Anhydrid, J_2O, soll durch Einwirkung von Ozon auf Jod als grangelber Körper entstehen (ANDREWS und TAIT), in gleicher Weise auch Jodtrioxyd, J_2O_3 (OGIER). Letzteres entsteht aus dem correspondirenden Jodtrichlorid nicht mittelst Wasser und die zugehörige jodige Säure, JO_2H, ist auch noch nicht dargestellt; was SEMENTINI dafür ansah war Chlorjod (WÖHLER). Die von MILLON (136) und von KÄMMERER (137) beschriebenen Oxydationsstufen $J_{10}O_{19}$ resp. J_6O_{13} sind jedenfalls Gemenge.

Jodtetroxyd, J_2O_4, Unterjodsäure resp. deren Anhydrid ist dagegen mit ziemlicher Sicherheit bekannt. Dieses von MILLON (138) zuerst dargestellte Oxyd erhält man durch Zusammenreiben von pulverisirtem, trocknem Jod (1 Thl.) mit conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48—1·52 (10—12 Thle.) oder einem Gemisch gleicher Theile conc. Schwefelsäure und gelber conc. Salpetersäure, nöthigenfalls unter Erneuerung der Säure, bis alles Jod in ein voluminöses, gelbes Pulver verwandelt ist, das wohl als Nitro- resp. Nitroso-Jodsäure aufzufassen ist (137). Diese Verbindung ist äusserst unbeständig, zerfällt schon beim Trocknen über Kalk oder in einem trocknen Luft- oder Kohlensäurestrom unter Bildung von Jodtetroxyd; durch Waschen mit Wasser und Alkohol wird beigemengte Jodsäure und Jod entfernt. Jodtetroxyd entsteht auch durch Erhitzen von 1 Thl. Jod mit 5 Thln. conc. Schwefelsäure, bis sich Joddämpfe zeigen (MILLON).

Amorphes, schwefelgelbes Pulver, lichtbeständig, in Wasser und Alkohol unlöslich, an trockner wie feuchter Luft unveränderlich, zerfällt beim Erhitzen auf 170—180° in Jod und Jodsäure. Gleichen Zerfall erleidet es beim Kochen mit Wasser oder Salpetersäure, sowie durch wässriges Alkali; alkoholisches Kali lässt eine äusserst unbeständige, ziegelrothe Verbindung entstehen, die mit Wasser sofort in obiger Weise zerfällt. Mit Salzsäure findet Chlorentwicklung statt; nur in conc. Schwefelsäure scheint das Oxyd unveränderlich nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen löslich und setzt sich beim Abkühlen in Krystallen der Formel $J_2O_4 + 2H_2SO_4$ entsprechend ab.

Das Hydrat H_2JO_3, die eigentliche Unterjodsäure, ist weder selbst noch in Salzen bekannt.

Jodpentoxyd, J_2O_5, Jodsäure-Anhydrid ist als solches bekannt, sowie im hydratischen Zustand als Jodsäure und in den jodsauren Salzen, genau untersuchte und wohl charakterisirte Verbindungen.

Das Jodsäure-Anhydrid entsteht unter Wasserabspaltung als farbloses Pulver von schwachem, jodähnlichem Geruch bei längerem Erhitzen von Jodsäure auf 170—180° in Form von Krystallschuppen, wenn Jodsäure aus schwefelsäurehaltiger Lösung sich abscheidet. Spec. Gew. bei 0° = 4·487 (139), bei 9° = 4·7987 (140); der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 51° beträgt 0·000066. Es schmilzt bei 300° und zersetzt sich im selben Augenblick in seine Componenten. Wasserstoff wirkt für sich unter gewöhnlichem Druck selbst bei 300° nicht ein, bei Gegenwart von Platinschwamm aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Jod und Wasser, ebenso unter höherem Druck bei 250°. Kohlenoxydgas reducirt erwärmtes Anhydrid unter Bildung von Kohlensäure gleichfalls zu Jod, ebenso schweflige Säure unter Uebergang in Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff bewirkt schon in der Kälte sehr energische Zersetzung, oft unter Entzündung; auch mit Chlorwasserstoff entsteht schon in der Kälte Jodtrichlorid und Wasser. Leicht oxydirbare Metalle und Kohlenstoffverbindungen verpuffen beim Erhitzen mit Jodpentoxyd. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. In wässrigem Alkohol löst es sich und besonders leicht in Wasser unter Verbrauch von 1900 Wärmeeinheiten pro Molekül des Anhydrids zu Jodsäure (141).

Jodsäure-Anhydrid in concentrirter Schwefelsäure suspendirt giebt bemerkenswerthe Reactionen mit verschiedenen Alkaloïden, wie Morphin, Brucin, Curarin (142), Strychnin (143).

Jodsäure, JO_3H. — Fast alle Oxydationsmittel erzeugen mit Jod diese seine

stabilste Sauerstoffverbindung, wie sich dieselbe auch durch Zersetzung anderer Jodoxydationsstufen, niederer wie höherer, stets bildet. So entsteht sie sowohl beim Erhitzen der Ueberjodsäure als auch der Unterjodsäure resp. deren Anhydrid und der nur in Lösung bekannten unterjodigen Säure. Mit Wasser befeuchtetes Jodtrichlorid zersetzt sich mit Alkohol oder Aether unter Bildung von Jodsäure, ca. 15% liefernd (144). Natürlich entsteht sie auch aus einem jodsauren Salz beim Zersetzen durch eine stärkere Säure. Hierzu ist jodsaures Barium am geeignetsten, das man sich verschafft, indem man in Wasser suspendirtes Jod durch abwechselndes Einleiten von Chlor und Zusatz von kohlensaurem Natron allmählich völlig in Natriumjodat überführt und daraus mittelst Chlorbarium das schwerlösliche Bariumjodat fällt (144). Man kann auch Jod in einer Chlorbariumlösung suspendiren oder in heiss gesättigtes Barytwasser eintragen (145) und beide Male durch Einleiten von Chlor in jodsauren Baryt überführen, letzteren auch gewinnen durch Eintragen von Jodbarium in schmelzendes chlorsaures Kali und Auslaugen des ausserdem dabei sich bildenden Chlorkaliums mit Wasser. Eine sehr zweckmässige Darstellung von jodsaurem Barium ist folgende: Man versetzt eine heisse concentrirte Lösung von chlorsaurem Kalium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jod und dann mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäue. Alsbald beginnt eine stürmische Entwicklung von Chlor und nach dem Erkalten krystallisirt Kaliumjodat. Wird dies nach einmaliger Krystallisation mit Chlorbarium versetzt, so erhält man reines Bariumjodat. Aus dem Bariumjodat erhält man durch längeres Kochen mit Schwefelsäure die Jodsäure, aber nie völlig rein, sondern stets barium- oder schwefelsäurehaltig (STAS). Durch Einwirkung wässriger Alkalien oder alkalischer Erden auf Jod entsteht jodsaures Alkali (ca. 15%) neben Alkalijodid (ca. 85%), entsprechend der Gleichung $6KOH + 6J = KJO_3 + 5KJ + 3H_2O$; ebenso verhalten sich Magnesia, Quecksilberoxyd und Silberoxyd, letzteres gegen alkoholische Jodlösung, während Goldoxyd nur Jodsäure erzeugt (146). Sie entsteht auch beim Digeriren einer wässrigen (147) oder alkoholischen (148) Lösung von Silbernitrat mit Jod. In Wasser gelöste Jodide werden durch Kaliumpermanganat (149) sowie durch Chlorkalk (150) völlig zu Jodaten oxidirt. Eine wässrige Lösung von chlorsaurem Kali (151) liefert beim Erhitzen mit Jod bis zur reichlichen Chlorentwicklung gleichfalls Jodsäure; hier deplacirt also Jod das Chlor und so entsteht Jodsäure auch (neben Chlorjod) durch Einwirkung von Jod auf unterchlorige Säure, Unterchlorsäure oder Bromsäure (140). In Wasser suspendirtes Jod kann durch Einleiten von Chlor völlig zu Jodsäure oxydirt werden, wenn auf 1 Thl. Jod mindestens nach BORNEMANN (152) 10 Thle., nach SODINI (153) 20 Thle. Wasser vorhanden sind; bei weniger Wasser bildet sich besonders Chlorjod.

Wohl das gebräuchlichste Oxydationsmittel für Jod ist concentrirte Salpetersäure. Man digerirt unter gelindem Erwärmen fein zerriebenes Jod in geräumigem Kolben mit etwa dem doppelten Gewichte concentrirter Säure (spec. Gew. 1·5), die man nöthigen Falls ein oder mehrere Male erneuert; das Jod wird so vollständig oxydirt und die erhaltene Jodsäure bildet in der Salpetersäure ein krystallinisches Pulver. Man dampft zur Trockne und verjagt die anhaftende Salpetersäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser oder durch einen Luftstrom bei 100—130°, wobei ein Theil in Anhydrid übergeht. Mit kleinen Quantitäten (ca. 10 Grm.) gelingt diese Operation am besten (KÄMMERER).

Die so in Form eines weissen Pulvers erhaltene Jodsäure scheidet sich aus wässriger Lösung beim raschen Abkühlen als mattweisses, schweres Krystallpulver ab, bei langsamem Verdunsten (154) oder Abdampfen bei 50—60° (155) erhält

man gut ausgebildete, glasglänzende, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems; die aus rein wässriger Lösung schwieriger zu erlangenden Krystalle bilden sich leichter bei Gegenwart einer stärkeren Säure, besonders Schwefelsäure. Spec. Gew. = 4·629 bei 0°; der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 51° ist 0·000237; spec. Wärme = 0·1625 (156). Jodsäure löst sich leicht unter geringer Temperaturerniedrigung in reinem Wasser, schwer in säurehaltigem und in wässrigem Alkohol, wird daher durch letzteren theilweise gefällt; bei der Lösung in Wasser werden pro Mol. Jodsäure 2170 Wärmeeinheiten verbraucht. Die concentrirteste Lösung siedet bei 104° und hat bei 12·5° das spec. Gew. 2·842 (DITTE); nach KÄMMERER (140) hat die conc. Lösung (1·874 Thle. Jodsäure auf 1 Thl. Wasser) das spec. Gew. 2·1269 bei 14° und siedet bei 100°. Diese zähflüssige, nicht filtrirbare Lösung verwandelt Papier in vegetabilisches Pergament wie Schwefelsäure und erstarrt bei −17° zu Krystallen von der Zusammensetzung $2JO_3H + 9H_2O$.

Den Gehalt einer wässrigen Lösung von Jodsäure an Anhydrid in einer Tabelle giebt KÄMMERER (140):

spec. Gew. bei 14°	Proc. J_2O_5	spec. Gew. bei 14°	Proc. J_2O_5	spec. Gew. bei 14°	Proc. J_2O_5
1·0053	1	1·2773	25	1·7356	50
1·0263	5	1·3484	30	1·8689	55
1·0525	10	1·4428	35	1·9954	60
1·1223	15	1·5371	40	2·1269	65
1·2093	20	1·6315	45	4·7887 bei 9°	100

Die Lösung von 1 Mol. JO_3H in 10 Mol. Wasser hat nach THOMSEN (157) das spec. Gew. 1·6609; er hat das spec. Gew. und die Volumänderung beim Lösen von Jodsäure in Wasser untersucht und gefunden, dass Jodsäurelösungen beim Verdünnen Contraction erleiden. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung durch die Formel $JO_3H + aH_2O$, so findet das Volumen derselben einen sehr genauen Ausdruck in der empirischen Formel $Va = 18a + 39\left(1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13{\cdot}1\right)$.

Heisse conc. Schwefelsäure löst etwa 20% Jodsäure; beim Abkühlen scheidet sich eine moleculare Verbindung von Jodsäure und Schwefelsäure ab, die übrigens sehr unbeständig ist und durch Wasser in ihre Componenten gespalten wird (151). Aehnliche Verbindungen mit anderen Säuren giebt die Jodsäure noch mit Salpetersäure (Nitrosojodsäure), Phosphorsäure, Borsäure auch Vanadinsäure (158); die Verbindung $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$ erscheint sehr beständig.

Der elektrische Strom zerlegt Jodsäure in wässriger Lösung in ihre Componenten (159); da sie umgekehrt aus wässriger Jodlösung oder Jodwasserstoffsäure in gleicher Weise entsteht, so bildet sich wohl zwischen Jod und Jodsäure ein Gleichgewichtszustand heraus.

Die Jodsäure zersetzt sich leicht bei Gegenwart reducirender Substanzen und wirkt dann als kräftiges Oxydationsmittel. Ihre wässrige Lösung oxydirt die meisten Metalloïde unter Jodabscheidung. Gewöhnlicher wie amorpher Phosphor wird zu Phosphorsäure, gepulvertes Arsen zu Arsensäure, Bor zu Borsäure, Silicium bei 250° zu Kieselsäure (160) oxydirt. Schwefel, Selen und Kohlenstoff werden zwar unter gewöhnlichem Druck in der Hitze nicht angegriffen, im zugeschmolzenen Rohr aber entsteht Schwefelsäure, selenige Säure und aus Coaks oder Retortenkohle bei 180°, aus Anthracit bei 210°, aus Graphit bei 240° Kohlensäure, während Diamant auch bei 260° unverändert sich hält. Mit Ausnahme der sogen. Edelmetalle werden alle Metalle durch die wässrige Lösung der Säure

oxydirt, die auch manche organische Verbindung bei höherer Temperatur zersetzt, wie Oxalsäure, Benzol, Acetylen (139) oder leicht oxydirbare Körper wie Morphin und Pyrogallussäure. Schweflige Säure geht unter Abscheidung von Jod in Schwefelsäure über; ein Ueberschuss verwandelt natürlich Jod in Jodwasserstoff. Aehnlich verhält sich auch Schwefelwasserstoff, der anfänglich Schwefel und Jod abscheidet; ein Ueberschuss verwandelt ebenfalls Jod in Jodwasserstoff. Die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs werden durch Jodsäure unter Jodabspaltung zu Salpetersäure oxydirt; mit concentrirter Salzsäure entsteht Jodtrichlorid.

Die Jodsäure wird gewöhnlich als einbasisch aufgefasst analog der Chlorsäure und Bromsäure, deren Salzen die Jodate auch im Allgemeinen gleichen. Aber sie bildet nicht allein Salze der Formel $JO_3\overset{I}{Me}$, sondern auch saure Salze wie $(JO_3)_2KH$. Man kann nun letztere als moleculare Anlagerung von Jodsäure an neutrales Salz betrachten oder als Salze condensirter Jodsäuren, wofür unter den einbasischen Säuren die Jodsäure das einzige Beispiel, oder endlich sich der von THOMSEN (161) gegebenen Auffassung anschliessen, die Jodsäure als zweibasische Säure $J_2O_6H_2$ ansehen, gestützt auf die Thatsache, dass ihre Bildungswärme nicht wie bei den correspondirenden Wasserstoffsäuren der Halogenreihe abnimmt, sondern ca. das Doppelte der Chlorsäure beträgt, und dass sie ferner isomorph ist mit zweibasischen Säuren, wie Bernsteinsäure und Itaconsäure. Darnach könnte man die Jodsäure betrachten als Ueberjodsäure JO_6H_5, in der 3H durch ein dreiwerthiges Jodatom substituirt, wofür die Volumverhältnisse beim Lösen von Jodsäure und Ueberjodsäure in Wasser zu sprechen scheinen.

Die Salze der Jodsäure sind in Wasser meist schwerlöslich oder unlöslich, selbst das Kaliumsalz löst sich nicht sehr leicht. Man erhält sie also leicht durch Wechselzersetzung. Die Alkalijodate bilden mit Halogenmetallen, auch mit saurem Kaliumsulfat Doppelverbindungen. Alle Jodate zerfallen beim Erhitzen und gehen unter Abgabe von Sauerstoff über in Jodide oder Oxyde. Mit brennbaren Körpern erhitzt tritt Verpuffung ein, wenn auch weniger heftig als bei Chloraten oder Nitraten. Verdünnte Schwefelsäure scheidet Jodsäure ab, aber mit Salpetersäure abgedampft hinterbleibt Jodat (162). Salzsäure erzeugt Chlorid, Jodtrichlorid uud Chlor, schweflige Säure wird unter Jodabscheidung zu Schwefelsäure oxydirt. Kocht man Jodate mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure, so werden sie unter Jodabscheidung zersetzt. Auch Bromate und Chlorate erleiden so Zerfall, doch die Jodate am schnellsten, bei Gegenwart aller drei nebeneinander indess merkwürdigerweise zuletzt (163).

Nach BINZ (83) hat Jodsäure antipyretische Wirkung.

Ueberjodsäure, JO_4H, ist in dieser normalen Hydratform nur in Salzen bekannt, dagegen bildet das Hydrat $JO_6H_5(JO_4H + 2H_2O)$ einen wohl charakterisirten Körper; das Anhydrid J_2O_7, Jodheptoxyd, konnte noch nicht dargestellt werden, indem sich da, wo es zu erwarten wäre, unter Sauerstoffabspaltung das Anhydrid der Jodsäure bildet.

Die Ueberjodsäure wurde von MAGNUS und AMMERMÜLLER (164) zuerst dargestellt durch Zerlegung ihres normalen Silbersalzes mit Wasser. Sie bildet sich bei der weiteren Oxydation von jodsaurem Alkali in alkalischer Lauge mittelst Chlor, durch Glühen von Jod oder Jodbarium mit Bariumhyperoxyd, ebenso durch direktes Glühen von Bariumjodat, durch Einwirkung von überschüssigem Silberoxyd auf Jodtrichlorid und Wasser in der Hitze (165), sowie durch Zersetzung von Ueberchlorsäure mittelst Jod (140).

Um Ueberjodsäure darzustellen leitet man in die heisse, wässrige Lösung von jodsaurem Natron und Natronhydrat Chlor ein, solange sich noch ihr schwerlösliches Natronsalz, $JO_6H_3Na_2$, abscheidet; die Mutterlauge bleibt jodhaltig. Aus jodsaurem Kali erhält man so das normale Kaliumperjodat, nebenbei aber auch Kaliumchlorat. Das schwerlösliche saure Natronsalz wird in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit Silbernitrat das entsprechende saure Silbersalz, $JO_6H_3Ag_2$, gefällt, welches ausgewaschen, mit Salpetersäure gelöst und zur Concentration eingedampft das normale Salz, JO_4Ag, in orangefarbigen Krystallen absetzt. Dieses Silbersalz giebt beim Behandeln mit kaltem Wasser an dieses die Hälfte seines Gehaltes an Ueberjodsäure ab unter Regeneration des sauren Salzes, aus dem durch Wiederholung des Verfahrens weitere Quantitäten der freien Säure in wässriger Lösung erhalten werden können. Rationeller ist es wohl, statt das saure Silbersalz successive mit Wasser zu zersetzen, es mittelst Brom zu zerlegen, wobei zwar neben Bromsilber und der Ueberjodsäure etwas Bromsäure entsteht, die indess beim Eindampfen des Filtrates völlig in ihre Componenten zerfällt (140). Statt das Natronsalz überzuführen in das Silbersalz, kann es auch in möglichst wenig erwärmter verdünnter Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Blei gefällt und das frisch abgeschiedene, rasch ausgewaschene, in Wasser suspendirte Bleisalz durch Digestion mit nicht ganz zureichender Menge Schwefelsäure zerlegt werden.

Aus der anfänglich auf dem Wasserbade, bei zunehmender Concentration im Vacuum über Schwefelsäure abgedunsteten wässrigen Lösung scheidet sich die Ueberjodsäure in farblosen, durchsichtigen, anscheinend monoklinen Prismen ab, die bei 133° (166) oder 130° (167) unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Diese Säure verliert über Schwefelsäure oder bei 100° nichts an Gewicht, zerfliesst schnell an feuchter Luft, ist in Wasser sehr leicht löslich und geht schon theilweise bei ihrem Schmelzpunkt, vollständig aber bei 138—140° in Jodsäure über unter Abspaltung von Wasser und ozonhaltigem Sauerstoff (168). Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft gelb und riecht stark nach Ozon. Auch in Alkohol ist die Ueberjodsäure löslich, weniger in Aether. Das spec. Gew. sowie Volumen von wässriger Ueberjodsäurelösung bei 17° hat THOMSEN (157) bestimmt und giebt hierfür folgende Tabelle:

	spec. Gew.	Ausdehn. d. Wassers für 1 Mol. Säure
$JO_6H_5 + 20H_2O$	1·4008	59·77
$JO_6H_5 + 40H_2O$	1·2165	59·30
$JO_6H_5 + 80H_2O$	1·1121	59·99
$JO_6H_5 + 160H_2O$	1·0570	60·2
$JO_6H_5 + 320H_2O$	1·0288	60·0

Jedes Molekül vergrössert also das Volumen des Lösungsmittels um eine constante Grösse, durchschnittlich 59·8; es findet demnach beim Verdünnen mit Wasser keine Contraction statt wie bei den Jodsäurelösungen und das Volumen der Lösung von der Zusammensetzung $JO_6H_5 + aH_2O$ ist $Va = 18a + 59{\cdot}6$.

Im chemischen Verhalten ist die Ueberjodsäure sehr ähnlich der Jodsäure; ihre Lösung hält Kochen ohne Zersetzung aus, oxydirt in der Wärme Phosphor zu Phosphorsäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, verwandelt unter Jodabscheidung die betreffenden Metalle in Zinkoxyd, Eisenoxyduloxyd, Quecksilberoxydul, Kupfer in jodsaures Kupfer, Wismuth in Peroxyd. Schwefelwasserstoff zersetzt sie, mit Jodwasserstoff oder Jodiden scheidet sie Jod ab, mit Salzsäure geht sie über in Jodsäure. Organische Substanzen werden mit Leichtigkeit oxydirt unter Abscheidung von Jod.

Die Salze, die Perjodate oder Hyperjodate, sind theils solche des vorstehend beschriebenen Hydrates, grösstentheils aber entsprechen sie Hydraten, die alle sich ableiten lassen von dem hypothetischen Anhydrid, J_2O_7, durch successive Ersetzung aller sieben Sauerstoffatome durch je zwei einwerthige Hydroxylgruppen.

Mit Ausnahme jenes der völligen Substitution durch 14 Hydroxyle entsprechenden Hydrates sind von allen Salze bekannt, deren Zahl noch vermehrt wird durch saure Salze. Noch complicirtere Perjodate leiten sich von Hydraten ab, denen ein zwei-, drei- oder vierfaches Multiplum des Anhydrids zu Grunde liegt, doch ist deren Existenz zum Theil noch recht zweifelhaft.

Die Ueberjodsäure wurde nach diesen ihren Salzen als ein-, drei- oder fünfbasisch (169) aufgefasst; THOMSEN (170) hält sie für vierbasisch, gestützt auf die von ihr entwickelte Neutralisationswärme mit wässrigem Kalihydrat. Er giebt ihr die Formel $JO_4H_3 \cdot O_2H_2$ und da drei Wasserstoffatome leicht als Wasser austreten, verdoppelt er diese Formel und schreibt sie (gleich RAMMELSBERG) $J_2O_9H_4 \cdot 3H_2O$.

Sämmtliche Perjodate sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, also leicht durch Wechselzersetzung darzustellen; verdünnte Salpetersäure löst sie leicht. Sie reagiren alle sauer, gehen beim Erhitzen, um so leichter je weniger Metall sie enthalten, je saurer sie sind, unter Abgabe von Sauerstoff in Jodate über, die dann bei gesteigerter Temperatur zerfallen in Jodid oder Oxyd. Die Salze mit starken Basen, besonders die der alkalischen Erden, sind indess feuerbeständig, bilden sich sogar beim Glühen.

Jodhalogenide.

Jod ist das einzige unter den Halogenen, welches mit jedem derselben in Verbindung tritt, vielfach dabei die Rolle eines mehrwerthigen Elementes spielend wie gegenüber dem Sauerstoff. Seine grössere Verwandtschaft zu letzterem tritt bei den Zersetzungen dieser Jodhalogenide mit Wasser oder wässrigem Alkali sehr prägnant zu Tage; immer entsteht Jodsäure, während das mit Jod verbundene Halogen Halogenwasserstoff, resp. ein Salz desselben bildet.

Jodchloride. Jod absorbirt sehr begierig Chlorgas unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; selbst bei —90° findet die Vereinigung beider Elemente statt (171). Zuerst bildet sich flüssiges Monochlorid, bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor festes Trichlorid, beides schon von GAY-LUSSAC entdeckte Verbindungen.

Jodmonochlorid, JCl, entsteht beim Ueberleiten von trocknem Chlorgas über sorgfältig entwässertes Jod, bis dieses verflüssigt ist oder über eine gewogene Menge Jod bis zu der für JCl berechneten Gewichtszunahme; zur Reinigung wird die Flüssigkeit destillirt. Durch Kochen von Jod mit überschüssigem Königswasser, Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Aether erhielt BUNSEN (172) das Einfach-Chlorjod als Rückstand nach Abdunsten des Aethers. Auch durch Destillation von 1 Thl. Jod mit 4 Thln. chlorsaurem Kali wurde es und zwar in sehr reinem Zustande erhalten (173).

Dieses Jodchlorid bildet eine dicke, rothbraune, flüchtige Flüssigkeit, die in der Kälte oder beim Aufbewahren zu tiefrothen, tafelförmigen Krystallen erstarrt. Anwesenheit von überschüssigem Jod erschwert, Gegenwart von Jodtrichlorid begünstigt die Krystallisation (174). Durch Sublimation, namentlich der Fraction 100—102°, wird es leicht in Krystallen erhalten. Die durchsichtigen, hyazinthrothen, oft mehrere Centimeter langen Krystalle schmelzen bei 25° (175) und erstarren dann oft erst sehr langsam wieder; im zugeschmolzenen Rohr bleibt es flüssig, selbst bei —6°, erstarrt aber sofort und unter Wärmeentwicklung bei Luftzutritt. Siedep. 101·3°; spec. Gew. 3·18223 bei 0°, 2·88196 bei Siedetemperatur (175). Der Geruch ist stechend, an Chlor und Jod zugleich erinnernd; es reizt äusserst heftig die Schleimhäute, veranlasst Athembeschwerde, erzeugt unter Bräunung der Haut schmerzhafte Empfindung, entfärbt Indigo und Lackmus, bläut aber Stärkemehl nicht (VOGEL). Bei längerer Berührung mit der Luft tritt theilweise

Zersetzung (176) ein, ebenso bei der Destillation unter Abscheidung von Jod und Bildung von Jodtrichlorid; nach SCHÜTZENBERGER destillirt es unzersetzt. Dampfförmiges Jodmonochlorid bewirkt Absorption im rothen Theil des Spectrums (177).

In Wasser sinkt es als Oel zu Boden, zersetzt sich aber unter Jodabscheidung rasch in Jodsäure und Chlorwasserstoff. In Salzsäure ist es unzersetzt löslich, und scheinen darauf die Widersprüche zurückzuführen zu sein bezüglich seines Zerfalls oder seiner Beständigkeit in wässriger Lösung. Die aus der BUNSEN'schen Darstellungsweise mittelst Königswasser gefolgerte Beständigkeit in wässriger Lösung findet jedenfalls ihre Erklärung in der unveränderten Löslichkeit in Salzsäure. Der Zerfall mit Wasser geschieht nach der Gleichung (SCHÜTZENBERGER) (173): $10JCl + 3H_2O = JO_3H + 5(JCl \cdot HCl) + 4J$. Die gelbe flüchtige Verbindung $JCl \cdot HCl$ kann durch Aether extrahirt werden und beruht auf deren Bildung wohl die Löslichkeit in Salzsäure. In Alkohol und Aether löst sich das Monochlorid leicht und unzersetzt mit gelber Farbe.

Jodmonochlorid bildet mit Ammoniak Jodstickstoff und Salzsäure resp. Salmiak. Aus Blei-, Kupfer- und Silberoxyd entwickelt es Sauerstoff unter Bildung der Jodide und Chloride; mit alkalischen Laugen entsteht Chloralkali, Alkalijodat und Jod, das sich natürlich in überschüssigem Alkali löst als Jodid und Jodat. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors zersetzt es rasch unter Chlorentwicklung und Bildung von Jodsäure. Wahrscheinlich beruht auch auf der alternirenden Bildung und Zersetzung von Jodmonochlorid die leichtere Chlorirung organischer Körper bei Gegenwart von Jod.

Jodtrichlorid, JCl_3, entsteht beim Behandeln von Jod oder Jodmonochlorid in gelinder Wärme mit überschüssigem, trocknem Chlorgas. Um es frei vom Ausgangsmaterial zu erhalten, stellt man es zweckmässig dar durch Verflüchtigung desselben in einem langsamen Chlorstrom bei gelinder Wärme, wobei sich das Trichlorid als gelbe Krystallmasse an den kälteren Theilen des Apparates ansetzt (178). Ferner bildet es sich bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf gepulverte Jodsäure unter Chlorentwicklung und Erwärmung (179), ebenso beim Eintragen von Jodsäure in conc. Salzsäure (SOUBEIRAN); auch auf Zusatz von conc. Schwefelsäure zu einem Gemisch von Jodsäure und verdünnter Salzsäure. CHRISTOMANOS (180) erhielt beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in einen mit Chlor gefüllten Cylinder das Trichlorid als gelben, krystallinischen Flimmerregen, der sich an den Wänden ansetzt. Auch aus Fünffach-Chlorphosphor entsteht es bei dessen Einwirkung auf Jodsäureanhydrid.

Das Dreifach-Chlorjod bildet in reinstem Zustande lange, gelbe Nadeln, die sich beim Aufbewahren in rhombische Tafeln umwandeln. An der Luft ist es zerfliesslich und stösst weisse Nebel aus; dabei ist es ein äusserst flüchtiger Körper, selbst bei Temperaturen unter 0° und riecht durchdringend stechend, zu Husten und Thränen reizend. Das spec. Gew. wurde zu 3·1107 gefunden (180). Von einem Schmelzpunkt, der zu 25° (178) und zu 33° (180) angegeben wurde, kann eigentlich nicht gesprochen werden, da der Körper nur im festen Zustande beständig ist und nur schmilzt in Folge von Dissociation in Chlor und Jodmonochlorid. Seine grössere Beständigkeit in einer Atmosphäre von Chlorgas beruht jedenfalls auf Regeneration der zerfallenden Moleküle, aber auch unter diesen Umständen zersetzt es sich noch weit unter 100° in obiger Weise.

Jodtrichlorid löst sich in Wasser zum Theil unzersetzt, besonders bei concentrirteren Lösungen und lässt sich daraus im Vacuum zum Theil absublimiren (174), ein anderer Theil zersetzt sich dabei in Monochlorid, Jodsäure und Chlor-

wasserstoff; in verdünnterer Lösung tritt allmählich gänzlicher Zerfall ein. Aus conc. wässriger Lösung fällt es durch allmählichen Zusatz von conc. Schwefelsäure unter Abkühlung als anfangs weisses, gelb werdendes Pulver, das sich beim Erwärmen des Gemisches löst, beim Abkühlen wieder abscheidet. Mit Aether kann es der wässrigen Lösung nicht entzogen werden. Aether und Alkohol zersetzen das Trichlorid bei Gegenwart von Wasser in Monochlorid, Jodsäure und Salzsäure. Benzol löst mit dunkel kirschrother Farbe. Mit wenig Schwefelkohlenstoff verflüssigt es sich sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung und Bildung von Chlorschwefel und Jodschwefel; es entsteht dabei, besonders beim Sättigen einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, mit Chlor eine sehr unbeständige Doppelverbindung, $JCl_3 \cdot SCl_2$, in orangegelben Krystallen (181). Auch Alkalichloride geben in conc. Lösungen mit Jodtrichlorid solche Doppelverbindungen. Lässt man über ganz gelinde erwärmtes Trichlorid einen Wasserstoffstrom streichen, so bildet sich Chlorwasserstoff und flüssiges Monochlorid bleibt zurück; wird diese Operation in der Kälte ausgeführt, so wird das Trichlorid unzersetzt verflüchtigt, wie auch im Sauerstoff- oder Luftstrom. Gegen wässriges Alkali, ebenso gegen die Sauerstoffverbindungen von Chlor verhält es sich ähnlich dem Einfach-Chlorjod. Mit Silberoxyd geschüttelt, entsteht Chlorsilber und Jodsäure resp. jodsaures Silber, bei überschüssigem Silberoxyd in der Hitze auch das Silbersalz der Ueberjodsäure.

Das Jodtetrachlorid KÄMMERER's existirt nicht (182) und auch

Jodpentachlorid ist ebensowenig dargestellt. Nach HANNAY (183) sublimirt Trichlorid im Chlorstrom unzersetzt in schönen Blättchen und löst sich in flüssigem Chlor zu einem röthlichen Liquidum, welches nahezu die Zusammensetzung JCl_5 zeigt, aber nach Aufhebung des Druckes sofort Chlor verliert und Trichlorid bildet.

Jodbromide. Verbindungen von Jod mit Brom wurden zuerst von BALARD (184) und LÖWIG (185) dargestellt, später von BORNEMANN (174) und LAGERMARK (186).

Jodmonobromid, JBr, bildet sich unter schwacher Erwärmung beim Zusammenbringen von Jod und Brom im Verhältniss ihrer Atomgewichte. Man giebt das Jod in eine Retorte, lässt etwas mehr als die berechnete Menge Brom aus einem Scheidetrichter zufliessen und erwärmt auf 25—50°. Ein Strom von Kohlensäure vertreibt das überschüssige Brom und beim Abkühlen erstarrt das Reactionsprodukt zu einer compacten Masse von jodähnlicher Farbe. Das Monobromid ist ein krystallinischer Körper, theilweise unzersetzt sublimirbar in rothen Krystallen. Es schmilzt bei 36°, riecht bromähnlich und greift die Augen und Schleimhäute stark an. In Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst es sich leicht und mit rothbrauner Farbe, in Wasser langsam und unter geringer Jodausscheidung als Jodmonobromid; Stärkekleister wird braunroth gefärbt. Die Farbe des Dampfes in dicker Schicht ist roth (177); das Absorptionsspectrum zeigt eine Combination des Jod- und Bromspectrums.

Jodtribromid, JBr_3, hat BORNEMANN vergeblich darzustellen versucht.

Jodpentabromid, JBr_5, entsteht bei überschüssigem Brom als dunkelbraunes Liquidum, in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich unter Abscheidung von überschüssigem Brom uud Jod. Die Lösung bleicht Lackmus, entfärbt sich im Sonnenlicht unter Zersetzung in Jodsäure und Bromwasserstoff und erleidet den gleichen Zerfall in Bromid und Jodat durch Alkali. Es bildet ein in Spiessen krystallisirendes Hydrat bei niederer Temperatur und entsteht auch neben Phosphortribromid aus Fünffach-Bromphosphor und Jod ($2J + 5PBr_5 = 5PBr_3 + 2JBr_5$).

Jodpentafluorid, JFl_5. Von Jod-Fluorverbindungen ist nur das Pentafluorid bekannt, welches aus Fluorsilber und Jod entsteht. Es ist eine farblose, flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche Glas zu ätzen vermag und mit Wasser in Jodsäure und Fluorwasserstoff zerfällt (187).

Mit Arsen verbindet sich Jod leicht direkt und unter Wärmeentwicklung.

Arsendijodid, AsJ_2, entsteht analog dem Zweifach-Jodphosphor theilweise beim Erhitzen der Lösung von Arsentrijodid in Schwefelkohlenstoff mit gepulvertem Arsen auf 150°; zur völligen Umwandlung ist langes Erhitzen und höhere Temperatur nöthig. Auffallend leicht aber entsteht das Dijodid (188) auf trocknem Wege beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. Arsen mit 2 Thln. Jod im geschlossenen Rohr während 7—8 Stunden bei 230°. Nach nochmaligem Erhitzen auf 150° bei senkrechter Stellung des Rohres, wobei überschüssiges Arsen sich am Boden ansammelt, erhält man es als dunkel kirschrothe, strahlig krystallinische Masse mit Höhlungen, die oft von Nadeln durchsetzt sind; es genügt auch, das Gemenge der beiden Elemente im offnen, leicht verkorkten Reagensglase bis zum Schmelzen zu erhitzen und einige Zeit im Sieden zu erhalten. Dieses Dijodid ist leicht oxydirbar und büsst schon nach einigem Liegen an der Luft seine rothe Farbe ein; völlig zerfällt es beim Eindampfen. Löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; diese Lösungen sind noch leichter oxydirbar als die trockne Substanz. Mit Wasser schwärzt es sich nach einiger Zeit, sofort in der Hitze; Alkali beschleunigt diesen Vorgang der Spaltung in Trijodid unter Abscheidung von Arsen, ein charakteristischer Unterschied vom Trijodid, das mit Wasser weisse, arsenige Säure abscheidet.

Aus Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Gefässen krystallisirt es in dünnprismatischen, in eine Spitze auslaufenden, zerbrechlichen, durchsichtigen Krystallen von kirschrother Farbe, die an der Luft rasch trüb werden und ziegelrothe Farbe annehmen. Die Krystalle sind Röhren ohne Endflächen, da die Spitzen stets abbrechen. Im Sauerstoffstrom erwärmt, verbrennt Arsenjodür zu arseniger Säure (189).

Arsentrijodid, AsJ_3, wurde schon von THOMSEN, HAUTEFEUILLE, NIKLÈS u. A. dargestellt. Man trägt gepulvertes Arsen in berechneter Menge in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, erhitzt am Rückflusskühler bis die Jodfarbe verschwunden ist, dunstet ab und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um. Auch durch Einleiten von Jodwasserstoff in Arsentrichlorid wird es erhalten und sogar auf nassem Wege (188) durch Fällen einer heissen salzsauren Lösung von arseniger Säure mit conc. Jodkaliumlösung als gelbrothes Krystallpulver (ca. 85 %), das nach Waschen mit Salzsäure (spec. Gew. 1·12) chemisch rein ist.

Arsentrijodid krystallisirt in rothen, glänzenden, hexagonalen Tafeln; spec. Gew. = 4·39 (BÖDEKER), 4·374 (SCHRÖDER). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und daraus umkrystallisirbar; schwer löslich in Salzsäure. In Wasser löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die unzweifelhaft Jodwasserstoff und arsenige Säure enthält; beim Abdunsten des Wasser wird es indess ohne merklichen Verlust wiedergewonnen. Es hat grosse Neigung mit Sauerstoff sich zu zersetzen und verbrennt beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom zu arseniger Säure und Jod. Es absorbirt bedeutende Mengen von Ammoniak und färbt sich dadurch weiss. Mit Alkohol auf 150° erhitzt, bildet sich Jodäthyl und arsenige Säure, letztere in silberglänzenden Täfelchen, anscheinend pseudomorph nach Trijodid.

Arsentrijodid wurde therapeutisch gegen Krebs angewandt und zu diesem Zweck nach WACKENRODER durch Digeriren von fein gepulvertem Jod mit 6 Thln. Arsen und Wasser bei gelinder Wärme dargestellt.

Arsenpentajodid, AsJ_5, hat SLOAN (190) dargestellt durch Zusammenschmelzen von Arsen mit 5 Aeq. Jod in einem mit Kohlensäure gefüllten Glasrohr. Granatrothe, krystallinische, harzglänzende Masse, die bei 70° schmilzt

und an der Luft rasch ihr Aussehen ändert; spec. Gew. ca. 3·93. Beim Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre im geschlossenen Rohr werden bei seiner Schmelztemperatur, sowie bei 100° nur geringe Mengen Jod frei; bei 200° bilden sich braunrothe Dämpfe, während der nicht verflüchtigte Rückstand noch wesentlich die Zusammensetzung des Pentajodids zeigt. Erst bei längerem Erhitzen geht die Dissociation zu Jod und Trijodid weiter, dagegen zerfällt es beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Aether sofort in Trijodid und Jod. Ebenso hat beim Zusammenschmelzen von Arsen mit 7 At. Jod die geschmolzene rückständige Masse, wenn nicht zu lange erhitzt wurde, die Zusammensetzung des Pentajodids.

Jodbor. Beim Einwirken von Jod auf Bor in hoher Temperatur bildet sich ein Körper, den Wöhler und Deville (192) für Boroxyjodid halten. Jodsilber wird von Bor selbst bei Silberschmelztemperatur nicht zersetzt. Leitet man Joddampf über ein glühendes Gemenge von Borsäure mit Kohle, so erhält man eine geringe Menge gelben Sublimates, das wahrscheinlich Jodbor (Inglis) ist.

Analytisches Verhalten. Für elementares Jod auch in minimalen Quantitäten hat die analytische Chemie so empfindliche Erkennungsmittel wie für wenige Körper, und da alle Jodverbindungen sich in Jodide oder Jodate überführen lassen, und ebenso leicht aus diesen Jod frei gemacht werden kann, so können die Reagentien auf freies Jod auch als Erkennungsmittel gelten für Jod in Verbindungen. Die prächtig violette Farbe des Joddampfes, die gleiche oder etwas mehr ins Rothe spielende Farbe seiner Lösungen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, die gelbe bis rothbraune Farbe seiner Lösungen in Aether, Alkohol oder Jodkalium und namentlich die Blaufärbung verdünnter Stärkelösung ermöglichen Jod leicht und sicher nachzuweisen.

Jod kommt fast ausschliesslich in Salzen der Jodwasserstoffsäure (Jodide) oder Jodsäure (Jodate) vor.

Die Jodmetalle sind zum grossen Theile in Wasser leicht löslich, doch giebt es mehr unlösliche Metalljodide als Chloride; einige Jodide zerfallen mit Wasser zu Oxyjodür (Antimon, Tellur) oder ganz zu Oxyd (Zinn). Die in Wasser unlöslichen lösen sich leicht in verdünnter Salpetersäure und die auch hierin unlöslichen werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali in lösliches Alkalijodid übergeführt; die Ueberführung in ein lösliches Jodid kann auch in saurer Lösung mittelst Zink oder Eisenfeile geschehen. Die Lösungen scheiden mit Silbernitrat gelbliches Jodsilber, AgJ, ab, schwer löslich oder unlöslich in Ammoniak und Salpetersäure und sich dadurch von den anderen Silberhalogenen unterscheidend. Thalliumjodür, TlJ, ist gleichfalls gelb und in kaltem Wasser kaum löslich, noch weniger in alkohol- oder essigsäurehaltigem. Das braunschwarze Palladiumjodür, PdJ_2, ist in Wasser wie in verdünnten Säuren gar nicht oder nur sehr wenig löslich. Kupfervitriol mit schwefliger Säure oder Eisenvitriol als Reductionsmittel erzeugt schmutzig weisses Kupferjodür, Cu_2J_2; Chloride und Bromide werden in dieser Weise nicht gefällt. Verdünnte Schwefelsäure, sowie reine Salpetersäure und Salzsäure machen Jodwasserstoffsäure frei.

Zur Abscheidung von Jod aus den Jodmetallen resp. Jodwasserstoffsäure dienen fast alle gebräuchlichen Oxydationsmittel: Chlorwasser, Braunstein und Schwefelsäure (beide auch technisch in Verwendung), Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Bariumhyperoxyd, Eisenchlorid, Chromsäure, chlor-, brom- und jodsaure Salze in saurer Lösung, auch conc. Schwefelsäure. Chlorwasser, das

sonst beliebt, hat für kleine Jodmengen den Nachtheil, dass es im Ueberschuss Chlorjod bildet, welches gegen die gewöhnlichen Reagentien indifferent ist, sowie auch, dass Brom aus den Bromiden frei wird, allerdings erst, wenn alles Jod abgeschieden. Jodsaures Kali hat den Vortheil, die Jodmenge zu vergrössern, die Reaction somit in die Augen fallender zu machen, doch muss man sich zuvor überzeugen, dass es nicht selbst Jodalkali enthält und schon für sich also auf Zusatz von Säure Jodreaction zeigt. Das bewährteste Mittel für alle Fälle ist die von OTTO vorgeschlagene rothe, rauchende Salpetersäure oder salpetrige Säure haltende Schwefelsäure (Bleikammerkrystalle), auch salpetrige Säure resp. conc. Kaliumnitritlösung und eine Säure. Sind die Lösungen der Metalljodide irgend concentrirt, so scheidet sich damit das Jod in schwarzgrauen Blättchen ab, z. Th. dampfförmig mit Stickoxyd entweichend. Geringer Jodgehalt, selbst Spuren, werden durch Schütteln der oxydirten Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform auch Aether angezeigt, wobei stets auf saure Lösung zu achten ist. Sehr empfindlich ist ferner die Blaufärbung von Stärkekleister; Kälte erhöht die Empfindlichkeit. Die Stärkelösung muss sehr verdünnt sein, halb- oder drittelprocentig; zur Haltbarkeit wird Kochsalz, Chlorzink oder Salicylsäure zugesetzt. Schwefelsaure Thonerde und Magnesia sowie manche organische Substanzen beeinträchtigen die Reaction. Erhitzen macht die blaue Farbe verschwinden, doch kommt dieselbe heim Abkühlen wieder zum Vorschein, falls die Erhitzung nicht zu stark und zu anhaltend war. Auch Alkalien, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, arsenige Säure, Zinnchlorür, sowie überhaupt alle Körper, die freies Jod binden, machen die blaue Farbe verschwinden; in sehr verdünntem Zustande erscheint die Farbe mehr roth, in concentrirtem grün. Jodstärke wird als chemischer Körper aufgefasst (89), etwa ähnlich den Jodüren der Schwermetalle, analog denen sie auch in Jodalkali löslich ist. Wahrscheinlich ist es nur eine Abscheidung von Jod in äusserst feiner Vertheilung auf den in höchst aufgequollenem Zustande sich befindlichen Stärketheilchen.

Nach neuesten Untersuchungen von F. MYLIUS (Ber. 20, pag. 688) ist die Jodstärke ein chemisches Individuum, dessen Bildung unter Mitwirkung von Jodwasserstoffsäure erfolgt und zwar so, dass auf 4 Atome Jod in der Jodstärke 1 Mol. Jodwasserstoff kommt. Die Zusammensetzung finde demnach ihren Ausdruck in der Formel $[(C_6H_{10}O_5)_nJ]_4 \cdot HJ$ (n am wahrscheinlichsten = 4).

Die Salze der Jodsäure sind mit Ausnahme der Alkalijodate in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Chlorbarium fällt weisses Bariumjodat, jodsaures Silber ist ein weisser, körnig-krystallinischer, nur wenig in Salpetersäure, leicht in Ammoniak löslicher Niederschlag. Schwefelwasserstoff scheidet aus Jodsäure Schwefel und Jod ab, ein Ueberschuss verwandelt letzteres in Jodwasserstoff; auch in den Jodaten wird sie durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Schweflige Säure oder andere reducirende Substanzen bewirken ebenfalls leicht Jodabscheidung. Zink reducirt in saurer Lösung und amorpher wie gelber, in Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor machen Jod frei (90). Auch mit Jodiden zersetzt sich Jodsäure in saurer Lösung unter Jodabscheidung ($5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J$).

Sind Jodide neben jodsauren Salzen in Lösung, so wird durch jede Säure selbst Essigsäure, Jod abgeschieden und kann so im Jodkalium ein etwaiger Gehalt an jodsaurem Kali nachgewiesen werden. Bei Abwesenheit eines Jodmetalls erzeugt Schwefelsäure erst auf Zusatz eines Reduktionsmittels wie schweflige Säure oder Eisenvitriol Abscheidung von Jod. Auch auf trocknem Wege werden die Jodate durch Glühen mit Kohle reducirt.

Die Salze der Ueberjodsäure sind sämmtlich in Wasser schwer löslich oder unlöslich, lösen sich indess meist in verdünnter Salpetersäure. In der schwach salpetersauren Lösung von Ueberjodsäure oder eines Perjodates erzeugt Silbernitrat einen braunen, beim Stehen, rascher beim Erhitzen, dunkler werdenden Niederschlag von normalem Silberperjodat, $AgJO_4$, leicht löslich in Salpetersäure. Die Silbersalze eignen sich also zur Unterscheidung der Perjodate und Jodate. Auch die Bariumsalze (91) eignen sich zur Trennung. Beim Digeriren mit Ammoniumcarbonat bleibt Bariumperjodat unverändert, Bariumjodat giebt kohlensauren Baryt. Auch sonst sind die Perjodate beständiger als die Jodate; Glühen verändert sie schwieriger, schweflige Säure reducirt sie indess wie die Jodate; auch durch Schwefelwasserstoft, durch Jodwasserstoff, durch Zink und Schwefelsäure werden sie gleich jenen reducirt unter Jodabscheidung.

Um Jod im Meerwasser, Mineral- oder Trinkwasser nachzuweisen, die es nur in minimalen Mengen enthalten, dampft man einen oder besser mehrere Liter in einer geschützten Silberschale unter Zusatz von etwas reinem, jodfreiem, kohlensaurem Kali zur Trockne, nimmt mit Alkohol auf, verdunstet den Alkohol, glüht gelinde, nimmt wieder mit ganz wenig Wasser auf und verfährt zum Jodnachweis wie oben. 0·004 Milligrm. sind noch in dreimillionenfacher Verdünnung nachweisbar (6).

Quantitativ bestimmt man auf gewichtsanalytischem Wege das Jod in Jodmetallen als Jodsilber, AgJ, das in derselben Weise wie Chlorsilber zu erhalten und zu behandeln ist oder als Palladiumjodür, PdJ_2, das nach Erwärmen oder 1—2tägigem Stehen abfiltrirt, bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen wird, oder dessen Jodgehalt man durch Reduction im Wasserstoffstrom aus dem restirenden Palladium berechnet; auch Thalliumjodür ist Wägeform.

Zur quantitativen Bestimmung der Jodate reducirt man zuvor mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff, vertreibt den Ueberschuss und fällt mit Silbernitrat oder als Palladiumjodür; auch kann man in neutraler oder nur ganz schwach saurer, ammonfreier Lösung direkt jodsaures Silber fällen, bei 100° trocknen und wägen. Nach BUNSEN kann Jodsäure auch in der Weise bestimmt werden, dass man die mit Salzsäure frei werdende Chlormenge an einer in Jodkaliumlösung abgeschiedenen äquivalenten Jodmenge misst; beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Jodmonochlorid, JCl, und 4 Atome Chlor werden frei, welche entsprechend ebenso viele Atome Jod im Jodkalium deplaciren. Auch Jodwasserstoffsäure kann zur volumetrischen Bestimmung der Jodsäure in Anwendung kommen: $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$; das abgeschiedene Jod wird mit unterschwefligsaurem Natron titrirt (MOHR, Titrirmethode).

Hat man Jodide und Jodate neben einander zu bestimmen, so fällt man das Jodid in der Hitze mit ammoniakalischem Silbernitrat; Jodsäure bleibt im Filtrat und kann nach Reduction mit schwefliger Säure ebenso gefällt werden.

Die Perjodate lassen sich gleich den Jodaten durch Reduction mittelst schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff etc. oder Zersetzung mit Jodwasserstoff bestimmen.

Maassanalytisch können Jodide und Jodate, am schärfsten indess elementares Jod bestimmt werden. Die älteste Methode der Titration beruht auf Anwendung von unterschwefligsaurem Natron (SCHWARZ). Jod mit Jodkalium in Lösung gebracht, zersetzt sich mit unterschwefligsaurem Natron in Jodnatrium und tetrathionsaures Natron ($2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$). Man titrirt also das in der jodhaltigen Lösung frei gemachte Jod, bis die Stärkebläuung verschwindet oder extrahirt das Jod mit Schwefelkohlenstoff, schüttelt mit Wasser

bis säurefrei und bestimmt jetzt mit unterschwefligsaurem Natron durch Titration oder auch colorimetrisch (92). Nach BUNSEN bedient man sich einer sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure (0·04—0·05 proc.), die zuvor auf Jod eingestellt ist. Das combinirte Verfahren (FRESENIUS) verwendet krystallisirtes unterschwefligsaures Natron, das zuvor auf Jodlösung als Urflüssigkeit eingestellt wird, und ist das zweckmässigste; auf genaue Jodlösung kommt es dabei namentlich an. Statt des unterschwefligsauren Natrons kann man auch mit arsenigsaurem Natron titriren. BÖHLIG (93) digerirt Jodverbindungen (wie auch Chlorverbindungen) mit feuchtem Silberoxyd und bestimmt das frei gewordene Alkali mit Normalsäure. Freier Jodwasserstoff kann natürlich auch acidimetrisch bestimmt werden oder mit Normalsilberlösung.

Die Trennung des Jodes von anderen Körpern bietet keinerlei Schwierigkeiten; am complicirtesten gestalten sich die Operationen bei Trennung der drei so ähnlich geeigenschafteten Halogene Chlor, Brom und Jod, welche indess gerade sehr häufig vorkommen, doch ist dabei Jod am sichersten zu bestimmen und wird stets zuerst abgeschieden. Der Nachweis, sowie besonders die quantitative Bestimmung der beiden anderen Halogene, bieten mehr Schwierigkeiten.

Hat man auf Brom neben Jod zu prüfen, so macht man zuerst das Jod mittelst Chlorwasser frei, schüttelt mit Schwefelkohlenstoff und fügt nach und nach unter Umschütteln solange Chlorwasser zu, bis die violette Farbe verschwindet. Ist Brom zugegen, so bleibt auch bei überschüssigem Chlorwasser eine gelbe oder gelbrothe Färbung. Quantitativ trennt man Jod von Brom als Palladiumjodür, oder man fällt beide mit Silbernitrat, bestimmt das Gewicht, und glüht entweder das Gemisch in Bromdampf und berechnet das Jod aus der Differenz oder man treibt in einer anderen Portion das Jod mit salpetriger Schwefelsäure aus, fällt im Rückstand das Brom als Bromsilber und benutzt dessen Differenz vom Gesammtgehalt zur Ermittlung des Jods.

Zur Trennung des Jodes von Chlor kommt in erster Linie das Palladiumsalz in Betracht. HÜBNER empfiehlt auch als Thalliumjodür abzuscheiden (94). Hier kann man auch das Verhalten der Silbersalze zu Ammoniak behufs Trennung benutzen, dabei nur theilweise fällen zur Erhöhung des Jodgehaltes im Niederschlag, auch die ammoniakalisch gemachte Lösung fällen (ROSE) oder mit ammoniakalischem Chlorsilber (FUCHS). Der Niederschlag enthält nur Jodsilber; die Differenz vom Gesammtgehalt giebt Chlor. Man kann auch gleich beide Halogene als Silbersalze abscheiden und hierauf im Chlorstrom den Verlust bestimmen, falls nicht zu wenig Jod vorhanden. Kleine Jodmengen neben Chlor bestimmt man stets am besten durch Freimachen des Jods mittelst salpetriger Schwefelsäure und Titriren desselben.

Sind die drei Halogene Chlor, Brom und Jod nebeneinander zugegen, so ist die Abscheidung von Jod als Palladiumjodür am empfehlenswerthesten. MOHR fällt auch als Kupferjodür mittelst Kupferchlorür in Salmiak, das Bromkupfer in Lösung hält. FIELD (95) basirt eine Trennung auf die Ueberführbarkeit von frisch gefälltem Chlorsilber in Bromsilber durch Bromkaliumlösung, ebenso von Bromsilber in Jodsilber durch Jodkaliumlösung.

Maassanalytisch kann Jod neben einem oder den beiden anderen Halogenen, Brom und Chlor, bestimmt werden durch Austreiben mittelst salpetriger Schwefelsäure Eisenchlorid oder in saurer Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd, (frei von Stickoxydverbindungen), Auffangen in Jodkalium und Titriren mit unter-

schwefligsaurem Natron oder arsenigsaurem Natron. REINIGE (96) bringt 0·5proc. Permanganatlösung in Vorschlag, wodurch jodsaures Salz entsteht. Den Ueberschuss an Kaliumpermanganat titrirt man mit eingestelltem unterschwefligsaurem Natron zurück.

Technisch von Bedeutung ist die Bestimmung des Jodgehaltes im Kelp und in den Calichelaugen. Bei dem geringen Gehalt der Tangaschen an Jod sind genaue analytische Bestimmungsmethoden sehr von Belang für die Werthschätzung des Materials. Beim Kelp ist nur auf Jodid Rücksicht zu nehmen, und soll man gewichtsanalytisch (nach WALLACE und LAMONT) durch Glühen des Verdampfungsrückstandes der Laugen zur Zerstörung organischer Substanzen und, falls Bromide nur in geringer Menge zugegen sind, durch Fällen mit Silbernitrat und Auswaschen mit Ammoniak befriedigende Resultate erhalten; besser ist jedenfalls die Abscheidung von Jod als Palladiumjodür. Zur volumetrischen Bestimmung destillirt man nach MOHR mit Ferrisalz und Schwefelsäure (97), auch mit Chromsäure (98), fängt das Jod in Jodkalium auf und titrirt es mit unterschwefligsaurem Natron. Besser als dies immerhin umständliche Austreiben ist es, namentlich wenn im Rückstand noch Brom bestimmt werden soll, das Jod mit salpetriger Schwefelsäure abzuscheiden, mit Schwefelkohlenstoff aufzunehmen und mit Natriumthiosulfat zu titriren oder auch dem Schwefelkohlenstoff das Jod mittelst Quecksilber zu entziehen, dies mit Natronkalk zu glühen und gewichtsanalytisch als Jodsilber zu bestimmen (99). ALLARY schlägt Glühen von 2 Grm. Varec mit der gleichen Menge Natronkalk vor, Auslaugen mit Wasser und Titriren mit Brom, resp. Bromat-Bromidlösung und freier Säure (100); ist alles Jod in Bromjod verwandelt, so verschwindet die Stärkebläuung.

Die Calichelaugen reducirt man mit schwefliger Säure und bestimmt den Gesammtjodgehalt als Kupferjodür. Zur Jodbestimmung in den Rückständen und Nebenprodukten der Anilinfabriken dampft man nach FRESENIUS mit etwas conc. Kalilauge in einer Silberschale zur Trockne, glüht, bis organische Beimengungen zerstört sind, zieht die Schmelze mit Wasser aus, macht Jod mit salpetriger Schwefelsäure frei und titrirt das mit Schwefelkohlenstoff aufgenommene mit Natriumthiosulfat.

Den Gehalt käuflichen Jods bestimmt man nach Auflösen gewogener Mengen in schwefliger Säure und Zusatz von Ammoniak (101) als Jodsilber, das man mit salpetersäurehaltigem Wasser auskocht oder aber man löst in Jodkalium und titrirt.

In organischen Körpern wird Jod ebenso wie Chlor und Brom nach CARIUS mittelst conc. Salpetersäure und Silbernitrat bestimmt oder durch Glühen mit Natronkalk und fällen als Jodsilber nach vorherigem Zusatze von etwas schwefliger Säure zur Reduktion etwa gebildeten Jodates. Sind die Jodverbindungen nicht sehr flüchtig, so empfiehlt SCHIFF (102) im bedeckten Platintiegel zu glühen mit 1 Thl. trockner Soda und 4 Thln. Kalk.

Im Harn kann man Jod nachweisen, indem man 1 oder 2 Tropfen Salzsäure nebst Stärkelösung zusetzt und dann etwas salpetrigsaures Kali zufügt (103).

Jodometrie. Die volumetrische Bestimmung des Jods ist von hervorragender Bedeutung für die gesammte Maassanalsye. Schärfere Endreaktionen als bei den Jodtitrationen sind in der Maassanalyse nicht vorhanden, und ihre Anwendung ist namentlich durch BUNSEN ebenso häufig geworden als die alkalimetrischen Bestimmungen. Wie Jod durch schweflige Säure und unterschwefligsaures Natron volumetrisch bestimmbar, so können umgekehrt natürlich diese Körper mit Jodlösungen von bestimmtem Gehalt titrirt werden, was namentlich von Interesse ist für diese technisch wichtigen, auf andere Weise schwer nebeneinander in den Gemengen bestimmbaren, niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels in den Rohsodalaugen. Auch Schwefelwasserstoff, für sich oder in Gasgemengen, und Schwefelalkalien können jodometrisch ermittelt werden. Aber darauf beschränkt sich die

Anwendung von Jodlösungen als Titrirflüssigkeit keineswegs. Unterchlorige Säure, Chlor (Chlorkalk, Chlorwasser), sowie alle Körper, die aus Salzsäure Chlor frei machen, die in Jodkaliumlösung eine äquivalente Menge Jod deplaciren, also überhaupt die höheren Oxydationsstufen, namentlich die Peroxide (Eisenoxydsalz, Chlorate, Chromate, Manganhyperoxyd) können auf jodometrischem Wege quantitativ bestimmt werden. Jod wirkt auch selbst als energisches Oxydationsmittel auf gewisse Substanzen, wie besonders auf schweflige Säure, und beruht darauf die jodometrische Bestimmung von antimoniger Säure, arseniger Säure, sowie Zinnoxydul- oder Quecksilberoxydulsalzen; auch Arsensäure, Zinn- und Quecksilber-Oxydsalze können nach der Reduction durch Jod volumetrisch ermittelt werden.

Solche jodometrische Bestimmungen sind manchmal den oxydimetrischen vorzuziehen. Bei den Jodtitrationen in alkalischer Lösung kommt doppelkohlensaures Natron zur Anwendung; als Indicator dient stets Stärkelösung und da das Auftreten einer Farbe von dem Auge immer schärfer erkannt wird als ihr Verschwinden, so können auch in der Jodometrie mit Vortheil die sogen. Rest-Methoden angewendet werden wie in der Alkalimetrie, indem man hier unterschwefligsaures Natron im Ueberschuss zusetzt und letzteren mittelst Jodlösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt.

Erwähnung möge noch die Spurenbestimmung von Schwermetallen, wie Kupfer oder Blei, finden, in den Fällen nämlich, wo Salze dieser Metalle als geringe Beimengungen auftreten und durch Schwefelwasserstoff nur eine gefärbte Trübung oder eine höchst unbedeutende Abscheidung entsteht, so dass ein gewichtsanalytisches Verfahren schwierig, mindestens sehr zeitraubend wäre. Man versetzt in solchen Fällen mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Wasser (gemessenes Volumen) und titrirt den Ueberschuss mit Jod, ebenso ein dem angewandten Volumen gleiches von Schwefelwasserstoff-Wasser; die Differenz ergiebt die zur Bildung von Schwefelmetall verbrauchte Quantität Schwefelwasserstoff und damit die des Metalls, wenn auch nicht gerade mit absoluter Genauigkeit. STOEHR.

Iridium.*) Das Iridium gehört der Gruppe der Platinmetalle an. Das Platin wird in der Natur stets begleitet von Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, und Iridium. Auch ihren chemischen Eigenschaften nach bilden diese Metalle

*) 1) SMITHSON-TENNANT, Philos. Transact. 1804, pag. 411. 2) DESCOTILS, GEHLEN's Journ. Chem. 2, pag. 73. 4) FOURCROY u. VAUQUELIN, GEHLEN's Journ. Chem. 3, pag. 362. 5) STE. CLAIRE-DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 431; Ann. 120, pag. 101. 6) CLAUS, Chem. Centralbl. 1862, pag. 129. 7) STE. CLAIRE-DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 78, pag. 1502. 8) WÖHLER, POGG. Ann. 31, pag. 161; Ann. 104, pag. 368; 107, pag. 357. 9) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 385; Journ. pr. Chem. 63, pag. 342. 10) CLAUS, Petersb. akad. Bull. 4, pag. 469; Chem. Centralbl. 1860, pag. 678; 1862, pag. 129; Journ. pr. Chem. 42, pag. 251. 13) WÖHLER u. MUCKLÉ, Ann. 104, pag. 368. 14) MARTIUS, Ann. 107, pag. 360. 15) V. D. WEYDE, CARNELLEY's Melting and boiling point tables, London 1885. 16) VIOLLE, Compt. rend. 89, pag. 702. 17) PICTET, Compt. rend. 88, pag. 1317. 18) STE. CLAIRE-DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 86 u. 432. 19) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 435 u. 527; 15, pag. 208. 20) K. SEUBERT, Ber. 11, pag. 1770; L. MEYER u. K. SEUBERT, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883. 21) CLAUS, Journ. pr. Chem. 39, pag. 104; Ann. 107, pag. 119 u. 136. 22) BÖTTGER, Journ. pr. Ch. 3, pag. 277. 23) FELLENBERG, POGG. Ann. 50, pag. 66. 24) SKOBLIKOFF, Ann. 84, pag. 275. 25) BIRNBAUM, Bromverbindungen des Iridiums, Dissert., Göttingen 1864. 26) OPPLER, Jodverbindungen des Iridiums, Dissert., Göttingen 1857. 27) LASSAIGNE, Journ. chem. méd. 11, pag. 62. 28) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 89, pag. 150 u. 225. 29) BIRNBAUM, Ann. 136, pag. 179. 30) SEUBERT, Ber. 11, pag. 1761. 31) BUNSEN, Ann. 146, pag. 274. 32) GIBBS, Ber. 4, pag. 280. 33) SKOBLIKOFF, Ann. 84, pag. 275. 34) C. VINCENT, Compt. rend. 100, pag. 112. 35) CLAUS, Journ. pr. Chem. 42, pag. 351. 36) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 96, pag. 1236, 1406, 1551.

eine Gruppe. Man kann dieselbe, nach den Atom- und specifischen Gewichten geordnet, in zwei Unterabtheilungen zerlegen.

	Atomgew.	spec. Gew.		Atomgew.	spec. Gew.
Ruthenium	104·4	11·4	Osmium	199·2	21·4
Rhodium	·104	12·1	Iridium	197	22·7
Palladium	106	11·8	Platin	194·4	21·1

Je zwei Elemente, eines mit niedrigerem, eines mit höherem Atomgewichte, in der durch die Horizontalreihen gegebene Ordnung zeigen unter sich grössere chemische Aehnlichkeit, als mit den übrigen Gliedern der Gruppe, so dass also Rhodium und Iridium zusammengehören. Einen auffallenden Unterschied von den übrigen zeigt das erste Metallpaar Osmium und Ruthenium. Während die vier andern Metalle nur geringe Affinität zum Sauerstoft zeigen und selbst beim Erhitzen im Sauerstoff sich nicht damit verbinden, und die auf andere Weise dargestellten Oxyde derselben beim Erhitzen den Sauerstoff leicht wieder abgeben, vereinigen Osmium und Ruthenium beim Erhitzen an der Luft sich begierig mit Sauerstoff und bilden damit flüchtige Verbindungen, die sich wie Säureanhydride verhalten.

Das Iridium wurde im Jahre 1802 von Smithson Tennant im Platinerz entdeckt. Beim Auflösen des letztern in Königswasser hinterbleibt ein metallischer Rückstand, durch dessen Untersuchung S. Tennant (1), wie auch etwa gleichzeitig Descotils (2) und andererseits Fourcroy und Vauquelin (3) zu dem Schluss kamen, dass darin ein neues Metall vorhanden sei. Tennant (1) zeigte dann später 1804, dass der Rückstand zwei neue Metalle enthalte, von denen er das eine wegen der verschiedenen Farben seiner Oxyde Iridium, das andere wegen des eigenthümlichen Geruchs seines flüchtigen Oxyds Osmium nannte.

Der Gehalt des Platinerzes an Iridium ist verschieden, aber immer nur gering. In grösserer Menge kommt es in zwei das Platinerz begleitenden hexagonal, bezw. regulär krystallisirenden Legirungen, dem Osmiridium und Platiniridium vor. Folgende Beispiele zeigen die Zusammensetzung dieser Mineralien.

Osmiridium	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Osmium	21·0	23·01	75	27·30	35·10	38·94	43·40
Iridium	77·2	70·36	25	55·24	57·80	53·27	53·50
Platin	1·1	0·41	—	10·08	—	0·15	—
Rhodium	0·5	4·72	—	1·51	0·63	2·64	2·60
Ruthenium	0·2	—	—	5·85	6·37	—	0·50
Kupfer	—	} 1·50	—	—	} 0·16	—	—
Eisen	—		—	—		—	—

Platiniridium	*h*	*i*
Iridium	76·85	27·79
Platin	19·64	55·44
Palladium	0·89	0·49
Rhodium	—	6·86
Kupfer	1·78	3·10
Eisen	—	4·14

a, *b*, vom Ural nach St. Claire-Deville und Debray; *c*, vom Ural nach Berzelius; *d*, von Nichne-Tagilsk nach Claus; *e*, aus Columbia nach Deville und Debray; *f*, aus Borneo nach Denselben; *g*, aus Californien nach Denselben; *h*, aus Nemiansk nach Svanberg; *i*, weisses amerikanisches Platinerz nach Denselben.

Bei Behandlung des Platinerzes mit Königswasser werden Osmiridium und Platiniridium nicht angegriffen. Dieser meist in Gestalt schwarzer Schuppen zurückbleibende Rückstand kann daher auch zur Darstellung von Iridium benutzt werden.

St. Claire-Deville und Debray (5) haben Osmium-Iridium nach folgendem Verfahren verarbeitet. Man schmilzt es mit Zink im Kohletiegel und erhitzt auf Weissgluth, bis alles Zink verdampft ist. Dadurch bleibt es in Form einer porösen Masse zurück, die sich leicht zerreiben lässt. Das Pulver derselben wird mit 3 Thln. Bariumsuperoxyd und 1 Thl. Bariumnitrat innig gemischt und im Thontiegel auf Silberschmelztemperatur erhitzt. Die schwarze Masse wird durch anhaltendes Kochen mit Königswasser von Osmiumperoxyd befreit. Aus der Lösung wird der Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt. Die tief rothgelbe Lösung wird mit Salzsäure eingedampft; dann wird fester Salmiak in grossem Ueberschuss zugesetzt. Die Masse wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, um alle freie Säure zu verjagen, und darauf mit einer gesättigten, sodann mit einer etwas schwächeren Salmiaklösung ausgewaschen. Es bleibt schwarzes Iridammoniumchlorid und ein rosenrothes Ruthensalz zurück. Diese werden durch Glühen zersetzt, durch Behandlung mit Wasserstoff wird jede Spur Chlor und Sauerstoff entfernt, und es bleibt ein Metallschwamm, in dem sich noch keine neue Legirung hat bilden können. Mit verdünntem Königswasser kann man etwa vorhandenes Platin und Osmium, ersteres vollständig, letzteres zum Theil, entfernen. Zur Entfernung des Ruthens wird der Metallschwamm mit einer Mischung von Salpeter und Kalihydrat geschmolzen; die Masse wird sorgfältig ausgewaschen und im Kohletiegel auf Weissglut erhitzt, wodurch eine Sinterung eintritt, und darauf in einem aus Kalk hergestellten Ofen mittelst einer Flamme aus reinem Sauerstoff uud Wasserstoff geschmolzen. Anfangs giebt man eine Flamme mit überschüssigem Sauerstoff, bis der Geruch nach Osmiumperoxyd verschwunden ist. Dann steigert man den Zufluss der Gase, so dass der nicht mehr im Ueberschuss befindliche Sauerstoff unter einem Druck von 4—5 Centim. Quecksilber ausströmt. Um 25 Grm. Iridium zu schmelzen, sind wenigstens 200—300 Liter Sauerstoff und die doppelte Menge Wasserstoff erforderlich.

Nach Claus (6) wird durch dies Verfahren das Rhodium nicht fortgeschafft, da dies Metall durch Bariumsuperoxyd und Bariumnitrat in ein unlösliches Oxyd umgewandelt wird. Er empfiehlt übrigens, aus der vom Baryt befreiten Lösung der Platinmetalle durch fractionirte Fällung mit Salmiak ein von Rhodium- und Ruthensalz möglichst freies Iridiumammoniumchlorid zu fällen.

Deville und Debray (7) haben dies Verfahren etwas modificirt, als es sich darum handelte, eine Legirung von Platin und Iridium zur Anfertigung von Normalmetermaassstäben herzustellen. Osmiridium wurde wie vorhin mit Zink zusammengeschmolzen, dann mit Bariumnitrat geglüht. Nach Behandeln der Masse mit Wasser bleibt ein Rückstand, der aus Iridiumoxyd und Bariumosmat besteht. Durch Kochen mit Salpetersäure wird das Osmium als (sehr giftiges) Tetroxyd verflüchtigt. Aus der rothen Lösung wird Iridiumoxyd durch Baryt gefällt. Aus der Lösung desselben in Königswasser wird mittelst Salmiaks Iridiumsalmiak gefällt. Durch Glühen des letzteren erhält man schwammiges Iridium, das noch durch etwas Platin, Ruthenium und wenig Rhodium verunreinigt ist. Nach dem Glühen der Masse mit Salpeter wird durch Wasser ruthensaures Kalium ausgelaugt. Der Rückstand wird mit Blei verschmolzen. Beim Erkalten scheidet sich das Iridium krystallisirt aus. Mit Salpetersäure wird das Blei aufgelöst, und von etwa noch vorhandenem Platin wird das Iridium durch Königswasser befreit.

Wöhler (8) hat folgendes Verfahren zur Verarbeitung von Platinrückständen angegeben. Dieselben werden mit 20—30 Thln. Zink unter Zusatz von etwas Chlorzink zusammengeschmolzen. Nachdem die Masse einige Stunden lang im Fluss geblieben ist, wird sie durch Eingiessen in kaltes Wasser granulirt. Man entfernt durch Salzsäure das Zink, mengt den Rückstand mit dem gleichen Gewicht Kochsalz und glüht das Gemisch in einem Strome von feuchtem Chlorgas. Das Osmium verflüchtigt sich grösstentheils als Osmiumtetroxyd und wird in einer Vorlage condensirt. Der das Iridium und einen Theil Osmium in Form von Natriumdoppelchloriden enthaltende Rückstand wird in Wasser gelöst, die vom Unlöslichen abgegossene Flüssigkeit wird mit conc. Salpetersäure erhitzt, um Osmiumperoxyd zu verflüchtigen, worauf aus der rothgelben Lösung durch Zusatz von Chlorkalium der grösste Theil des Iridiums als krystallinisches, schwarzes Iridiumkaliumchlorid gefällt wird. Die Mutterlauge wird nach Zusatz von Soda zur Trockne verdunstet, der Rückstand wird stark geglüht und mit Wasser ausgezogen. Es bleibt schwarzes Iri-

diumoxydnatron zurück. Da dieses noch Ruthenium und Rhodium enthalten kann, so wird es zur Entfernung des letzteren anhaltend mit Kaliumbisulfat erhitzt und mit Wasser ausgelaugt, von dem Ruthenium durch Schmelzen mit Kalihydrat und Kaliumchlorat und Auslaugen mit Wasser befreit.

Fremy (9) empfiehlt, das fein zertheilte Osmiridium im Sauerstoff- oder Luftstrom zu glühen. Dadurch wird der grösste Theil Osmium als Peroxyd verflüchtigt; das Ruthenium wird zu Ruthenoxyd, welches, an sich zwar nicht flüchtig. durch die Dämpfe des Osmiumperoxyds mitgerissen wird. Das zurückbleibende Iridium enthält noch Rhodium und ist meistens auch noch gemengt mit Rutheniumoxyd und Osmiumperoxyd. Es wird nach dem Wöhler'schen Verfahren weiter behandelt.

Nach dem Verfahren von Claus (10) wird das Osmiridium, das nicht nothwendig zerkleinert zu sein braucht, mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. Aetzkali in einem geräumigen silbernen Tiegel, der, in Magnesia eingebettet, in einem irdenen Tiegel steht, durch einstündiges Glühen aufgeschlossen. Die Schmelze wird abgegossen und der Rückstand wiederholt ebenso behandelt. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung enthält neben Kali, Kaliumnitrit und -Nitrat die Kaliumsalze der Ruthensäure und Ueberosmiumsäure. Der sammtschwarze Rückstand besteht wesentlich aus Iridiumoxyd und saurem iridiumsaurem Kalium, enthält daneben noch Ruthenoxyd, Osmiumoxyd, Eisenoxyd, Spuren von Kupferoxyd und Palladiumoxyd, die sämmtlich in Säuren löslich sind, ferner eine in Säuren unlösliche Verbindung der Oxyde des Platins, Rhodiums und Iridiums und geringe Mengen unaufgeschlossenen Erzes. Das schwarze Pulver wird wiederholt mit Kali und Salpeter geschmolzen, um das Ruthen zu entfernen. Dabei geht immer mehr oder weniger Iridium in Lösung, was sich durch die grünlich blaue Farbe zu erkennen giebt. Alsdann wird das schwarze Pulver mit Königswasser der Destillation unterworfen, Osmiumperoxyd destillirt ab; bis auf die erwähnte Verbindung der Oxyde von Platin, Rhodium und Iridium und unaufgeschlossenes Erz geht alles in Lösung. Dieselbe wird eingedampft, bis Kalium-Iridiumchlorid auskrystallisirt. Zu der Mutterlauge setzt man gepulverten Salmiak, worauf nach längerer Zeit das Iridium fast vollständig als Iridiumsalmiak ausfällt. Aus dem Filtrat von diesem wird durch ferneren Zusatz von Salmiak Ammonium-Rutheniumchlorid gefällt.

Die Iridiumsalze sind nicht völlig rein, sondern enthalten namentlich noch Ruthen und auch etwas Platin. Durch fractionirte Lösung in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure kann man das leichter lösliche Ruthensalz entfernen. Das platinhaltige Iridiumdoppelchlorid wird mit heissem Wasser behandelt, und durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch schweflige Säure wird der Iridiumsalmiak zu Iridiumsesquichloridsalz mit olivengrüner Farbe gelöst, während der Platinsalmiak grösstentheils ungelöst bleibt, völlig, wenn noch ein Theil Iridiumsalmiak zurückbleibt. Durch Zusatz von Salmiak zu dem Filtrat und Concentriren kann man den Platinsalmiak vollständig ausscheiden. Aus der reinen Iridiumsesquichloridlösung kann man, nach Oxydation mittelst Salpetersäure zu Iridiumchlorid, alles Metall als Iridiumsalmiak erhalten.

Wöhler und Mucklé (13) haben empfohlen, die Reduction des Iridiumchlorids zu Sesquichlorid mittels Cyankaliums auszuführen. Wenn ein Ueberschuss davon vermieden wird, so geht kein Platinchlorid des Platinsalmiaks in lösliches Chlorür oder Cyanür über.

Nach Martius (14) lässt die Trennung sich durch Darstellung der Cyanbariumdoppelverbindungen ausführen. Das Bariumplatincyanür ist in kaltem Wasser leichter löslich als das Barium-Iridiumsesquicyanür und kann auch in Krystallform leicht von diesem getrennt werden.

Nach Bunsen (31) wird die Iridiumlösung von Rhodium durch Zusatz von Natriumsulfit befreit, indem dieses allmählich das Rhodium als amorphes, citrongelbes Natrondoppelsalz ausfällt. Die Iridiumlösung wird dann von überschüssiger Schwefelsäurelösung befreit, und der Abdampfrückstand wird stark geglüht, wobei sich Natriumsulfat uud Iridiumsesquioxyd bilden. Durch Auskochen bleibt letzteres rein zurück.

Eigenschaften.

Das durch Glühen von Iridiumsalmiak hinterbleibende Metall bildet eine graue, schwammige Masse. Wenn Kalium-Iridiumchlorid mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat geglüht und das nach dem Auswaschen zurückbleibende

Sesquioxyd durch Wasserstoff reducirt wird, so erhält man das Metall in Form eines grauen Pulvers. Dasselbe lässt sich durch Pressen und Weissglühen in eine compacte, politurfähige Masse bringen.

Der Schmelzpunkt des Iridiums liegt sehr hoch, nach v. D. WEYDE (15) bei 2200°, nach VIOLLE (16), auf calorimetrischem Wege ermittelt, bei 1950°, R. PICTET (17) giebt 2500° an.

Das specifische Gewicht des geschmolzenen Iridiums wurde von DEVILLE und DEBRAY (18) zu 21·15 bei 17·5° bestimmt; die specifische Wärme von VIOLLE (16) zu 0·0323 zwischen 0 und 100°, zu 0·0401 zwischen 0 und 1400°.

Durch Digestion von Iridiumsesquioxyd oder Iridiumsesquichlorid mit Ameisensäure, ferner durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf die weingeistige Lösung des Sulfats scheidet sich das Metall im Zustande äusserster Vertheilung als sogen. Iridiumschwarz oder Iridiummohr ab, welches, ebenso wie Platinschwarz, Sauerstoff auf seiner Oberfläche verdichtet und deshalb stark oxydirend wirkt. Wenn das schwarze Pulver auf mit Alkohol befeuchtetes Papier gestreut wird, so erglüht es, indem es sich in grauen Schwamm verwandelt.

Reines geglühtes Iridium wird von keiner Säure angegriffen, Iridiumschwarz löst sich in Königswasser. Durch Glühen im Chlorgasstrom wird fein zertheiltes Iridium in Sesquichlorid verwandelt.

Das Atomgewicht des Iridiums wurde von BERZELIUS (19) (1828) durch Glühen von Kaliumiridiumchlorid im Wasserstoff zu 197·5 bestimmt. K. SEUBERT (20) fand durch Analyse des Kaliumiridiumchlorids, sowie durch Glühen des Ammoniumiridiumchlorids Zahlen zwischen 192·54 und 192·90. Die wahrscheinlichste Zahl ist 192·5.

Iridium verhält sich in seinen Verbindungen 2- und 4-werthig.

Das Iridium findet Anwendung zur Darstellung von Legirungen mit Platin, die sich durch aussergewöhnliche Festigkeit und Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Eine Legirung von 10 Thln. Iridium und 90 Thln. Platin ist zur Herstellung von Normalmetermaassstäben verwendet worden. Gefässe aus Platin mit 25 bis 30% Iridium widerstehen der Einwirkung von Königswasser völlig. Auch zur Prägung von Münzen sind solche Legirungen verwendet worden. Iridiumspitzen eignen sich gut zu Polenden galvanischer Batterien.

Nach dem D. Pat. 15979 von HOLLAND in Cincinnati wird Iridiumstaub in einem aus Kieselsäure hergestellten Schmelztiegel einer intensiven Weissgluth ausgesetzt und dann mit einem Viertel seines Gewichts an Phosphor versetzt. In Folge dessen tritt alsbald Schmelzung des Metalls ein. Aus dem Phosphormetall lassen sich Gegenstände giessen, die gut bearbeitet werden können. Besonders findet dasselbe zur Herstellung von Schreibfederspitzen Anwendung. Durch starkes Glühen der Gegenstände mit Kalk soll der Phosphor vollständig entfernt werden.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Iridiumoxydul, IrO. Nach BERZELIUS entsteht dieser Körper durch Kochen von Iridiumchlorür, $IrCl_2$, mit Kalilauge als ein schwarzes, schweres Pulver. CLAUS (21) bezweifelt indess die Existenz des Chlorürs. Nach demselben ist das Oxydul in verschiedenen schwefligsauren Doppelsalzen enthalten und lässt sich daraus durch Erhitzen mit kohlensaurem Kalium im Kohlensäurestrom abscheiden.

Ein Iridiumhydroxydul erhielt BERZELIUS durch Fällung des Kaliumiridiumchlorürs mit Kaliumcarbonat als graugrünen, voluminösen Niederschlag, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels, in welchem der Niederschlag löslich ist, zu

vermeiden ist; oder leichter durch Verdunsten der Lösung von Natriumiridiumsesquichlorid mit Chlorkalium, wobei unter Abscheidung von Kaliumiridiumchlorid eine Lösung von Iridiumchlorür zurückbleibt, die mit nicht überschüssigem Kaliumcarbonat gefällt wird.

Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3, entsteht durch Erhitzen von Kaliumiridiumchlorid mit 2 Thln. kohlensaurem Kalium oder Natrium, am besten im Kohlensäurestrom: $2IrCl_4(KCl)_2 + 4Na_2CO_3 = Ir_2O_3 + 8NaCl + 4KCl + 4CO_2 + O$. Man extrahirt die Schmelze mit kochendem Wasser, wäscht mit salmiakhaltigem Wasser aus, verflüchtigt den Salmiak durch Erwärmen und entfernt anhängendes Alkali durch eine Säure (CLAUS) (21). Das Iridiumoxyd ist ein zartes, blauschwarzes Pulver. Durch Wasserstoff wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung zu Metall reducirt (WÖHLER), ebenso wenn es mit brennbaren Körpern erhitzt wird. Für sich erhitzt, zerfällt es erst über Silberschmelztemperatur in Metall und Sauerstoft.

Iridiumsesquihydroxyd, $Ir_2(OH)_6$, wird erhalten, indem eine Lösung von Iridiumnatriumchlorid mit soviel Kalihydrat versetzt wird, dass alles gelöst bleibt und dann erhitzt oder mit Weingeist gefällt wird.

Es ist schwarz, unlöslich in Säuren, nur conc. Salzsäure nimmt ein wenig als olivengrünes Chlorid auf.

Wenn die Lösung eines Iridiumchlorid-Doppelsalzes mit wenig Kalihydrat in verschlossenen, ganz gefüllten Flaschen zusammenbleibt, so entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag, der sich sehr leicht zu blauem Superoxydhydrat oxydirt. Das Oxyd ist im geringsten Ueberschuss von Kali löslich; aus dieser Lösung scheidet sich allmählich blaues Superoxydhydrat ab (CLAUS).

Ein violettes Iridiumoxyd (hydroxyd) hat LECOQ DE BOISBAUDRAU (36) durch Fällen einer Lösung von Kalium-Iridosulfat mittelst Alkali erhalten. Das blauviolette Oxyd löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe auf. Durch langdauerndes Kochen wird die Lösung fast farblos. Das durch Kalihydrat aus derselben gefällte Oxyd löst sich in Schwefelsäure mit weit blauerem Farbton als das ursprüngliche Oxyd. Salzsäure löst das blauviolette Oxyd mit violetter Farbe, die allmählich, rascher beim Erhitzen, in blau, grün und orangegelb übergeht.

Iridiumdioxyd, IrO_2, und Iridiumtetrahydroxyd, $Ir(OH)_4$. Wenn die Lösung von Iridiumtetrachlorid mit Alkali versetzt und erhitzt wird, so fällt ein schweres, indigblaues Pulver aus, der Formel $Ir(OH)_4$ entsprechend. Auch aus Sesquichloridlösung erfolgt die Ausscheidung, indem das ausfallende Iridiumsesquihydroxyd Sauerstoff absorbirt. Das Tetrahydroxyd ist in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure fast unlöslich, löst sich aber in Salzsäure mit indigblauer Farbe. Die Lösung wird beim Erhitzen chromgrün und dann braunroth, wie die gewöhnliche Tetrachloridlösung. Wenn das Hydroxyd im Kohlensäurestrom erhitzt wird, so bildet sich Iridiumdioxyd, IrO_2, ein schwarzes Pulver, das in Säuren völlig unlöslich ist (CLAUS).

Die Salze des Iridiumoxyduls kann man als Iridosoverbindungen, die des Iridiumsesquioxyds als Irido-, die des Iridiumdioxyds als Iridiverbindungen bezeichnen. Von den Iridosoverbindungen sind nur wenige Repräsentanten bekannt.

Verbindungen mit Schwefel.

Iridiumsulfür. Beim Glühen des Metalls in Schwefeldampf nimmt Iridium mehr oder weniger Schwefel auf. Durch Glühen einer höheren Schwefelungsstufe

bekommt man ein Sulfür, das nach BERZELIUS grau wie Bleiglanz, nach BÖTTGER (72) schwarzblau ist. Durch Fällen eines Oxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht ein dunkelgelbbrauner Niederschlag (BERZELIUS).

Das Sulfür zersetzt sich nicht durch Glühen bei Luftabschluss, beim Rösten entwickelt sich schweflige Säure und es bleibt ein dunkelbraunes basisches Sulfat. Das durch Fällung erhaltene Sulfür löst sich schon in kalter Salpetersäure zu dunkelgrünbraunem schwefelsaurem Sesquioxyd, in heisser Salpetersäure zu pomeranzengelbem schwefelsaurem Oxyd. Es ist löslich in Kaliumsulfhydrat. Das durch Glühen erhaltene Sulfür löst sich nicht in Salpetersäure, auch nicht in Königswasser.

Iridiumsesquisulfid, Ir_2S_3, entsteht als braunschwarzer Niederschlag, wenn ein Sesquioxydsalz mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Durch Erhitzen des trocknen Sulfids geht dasselbe unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefel in Sulfür über. In Salpetersäure sowie in Schwefelkalium ist es löslich, ein wenig auch in Wssser mit gelber Farbe (BERZELIUS).

Iridiumdisulfid, IrS_2, entsteht nach FELLENBERG (23) durch Glühen von Iridiumpulver mit Schwefel und Natriumcarbonat. Beim Auswaschen der Schmelze bleibt es zurück. Es bildet ein schwarzes Pulver, das beim Glühen an der Luft Metall giebt. Durch Fällen einer Lösung von Iridiumchlorid oder von einem Doppelchlorid desselben erhält man nach BERZELIUS ein dunkelgelbbraunes Pulver, das beim Glühen in Sulfür übergeht.

Verbindungen mit den Halogenen.

Iridiumchlorür, Iridosochlorid, $IrCl_2$, ist nach BERZELIUS eine dunkelolivgrüne, unlösliche Masse, die entsteht, wenn bei anfangender Glühhitze Chlor über Iridiumschwamm geleitet wird. Die Umwandlung gelingt nicht völlig, weil Bildungs- und Zersetzungstemperatur zu nahe bei einander liegen [CLAUS (21)]. FELLENBERG (23) hat das Chlorür durch Glühen von Iridiumsulfit in Chlorgas erhalten. Nach SKOBLIKOFF (24) ist der braune, harzartige Körper, welcher bei mässigem Erhitzen des Iridiumtetrachlorids zurückbleibt, das Chlorür.

Iridiumsesquichlorid, Iridochlorid, Ir_2Cl_6, scheidet sich unlöslich aus, wenn das Doppelsalz eines Alkalichlorids und des Iridiumsesquichlorids mit conc. Schwefelsäure stark erhitzt wird, und die Masse dann in kaltes Wasser gegossen wird (BERZELIUS). Es ist nach CLAUS hellolivengrün, in Säuren sowohl, als auch in Alkalien unlöslich.

Ein lösliches Hydrat, $Ir_2Cl_6 + 8H_2O$, erhält man, wenn man blaues Iridiumtetrahydroxyd in Salzsäure löst, das Chlorid mittelst Schwefelwasserstoffs zu Sesquichlorid reducirt und abdampft.

Iridiumtetrachlorid, Iridichlorid, $IrCl_4$. Nach VAUQUELIN entsteht dasselbe, wenn man Chlor in Wasser leitet, in welchem Iridiumsalmiak vertheilt ist (hierbei kann Chlorstickstoff entstehen), nach BERZELIUS durch Digeriren von wässrigem Iridiumsesquichlorid mit Königswasser, durch Lösen des blauen Oxydhydrates in Salzsäure, durch Zersetzen von Kaliumiridiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Wenn die Lösungen bei höchstens 40° zur Trockne verdampft werden, so bleibt das Chlorid als schwarze, an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchscheinende Masse. Dieselbe ist an der Luft zerfliesslich. Die concentrirte wässrige Lösung ist dickflüssig und fast schwarz, durch Verdünnung wird sie braunroth, rothgelb und gelb. Beim Kochen derselben entweicht Chlor, indem sich Sesquichlorid bildet. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung hinter-

bleibt fast nur Iridiumchlorid. Beim Erhitzen derselben entweicht Chlor, und schliesslich bleibt Metall. Das Iridiumchlorid verbindet sich mit den Chloralkalien zu Doppelverbindungen.

Iridiumoxychlorid entsteht nach BERZELIUS, wenn die Lösung von Kaliumiridiumchlorid mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt wird, als gelbbrauner, flockiger Niederschlag, während Quecksilberchlorid in Lösung geht. Bei stärkerem Zusatz des Reagens scheidet sich auch Quecksilberchlorür aus (BERZELIUS).

Iridiumsesquibromid, Iridobromid, Ir_2Br_6. Die blaue Lösung des Iridiumoxydhydrats in Bromwasserstoffsäure wird beim Verdunsten unter Bromabgabe dunkelgrünbraun und scheidet zuerst hell olivengrüne, sechseitige Krystalle, dann blaue Nadeln aus. Jene haben die Zusammensetzung $Ir_2Br_6 + 8H_2O$, geben bei 100—120° das Krystallwasser aus und werden dunkelbraun. Das Bromid ist leicht in Wasser, dagegen nicht in Alkohol oder Aether löslich. Die wässrige Lösung ist grün, wird aber durch Oxydationsmittel sofort blau, indem Bromid entsteht (BIRNBAUM) (25).

Die stahlblauen Nadeln sind nach BIRNBAUM Wasserstoffiridiumsesquibromid, $Ir_2Br_6 6BrH + 6H_2O$. Dieselben schmelzen bei 100° zu einer braunen Masse und verlieren dabei alles Wasser. Zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Salpetersäure oxydirt es leicht zu Bromid.

Iridiumbromid, Iridibromid, $IrBr_4$, entsteht in ähnlicher Weise wie das Chlorid. Beim Eindampfen zerfällt die Lösung in die beiden eben erwähnten Bromverbindungen; bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine blaue, zerfliessliche Krystallmasse, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist und beim Glühen Metall hinterlässt (BIRNBAUM). Die blaue Lösung enthält wahrscheinlich Iridiwasserstoffbromid, $IrBr_4 2HBr$.

Iridiumsesquijodid, Iridjodid, Ir_2J_6, entsteht nach OPPLER (26), wenn die wässrige Lösung von Kaliumiridiumjodid mit Salmiak versetzt wird, als schwarzer Niederschlag. In Wasser wenig, in Weingeist nicht löslich.

Iridiumjodid, Iridijodid, IrJ_4, scheidet sich als schwarzes Pulver aus, wenn Iridiumchloridlösung mit Jodkalium und Salzsäure gekocht wird. Es verliert beim Siedepunkt des Quecksilbers sein Jod, löst sich nicht in Wasser, noch in Säuren, dagegen leicht in Jodalkalimetallen mit rubinrother Farbe. Durch schweflige Säure wird es zu einer braunen Verbindung, wahrscheinlich Iridiumjodür, reducirt [OPPLER, LASSAIGNE (27)].

Iridiumsesquichlorid und Iridiumchlorid bilden mit verschiedenen Metallchloriden gut charakterisirte Doppelverbindungen.

Kalium-Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6, $6KCl + 6H_2O$, stellt man am besten durch Reduction des Kalium-Iridiumtetrachlorids mittelst Schwefelwasserstoffs dar, worauf man die Lösung mit Kaliumchlorid krystallisiren lässt. Olivengrüne, schiefe Prismen, die leicht an der Luft verwittern.

Natrium-Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6, $6NaCl + 4H_2O$, wird ähnlich wie das vorhergehende Salz dargestellt und bildet grosse, olivengrüne oder braune, trikline Krystalle [CLAUS (35)].

Ammonium-Iridiumsesquichlorid, $Ir_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$, wird nach CLAUS durch Vermischen einer Lösung von Natrium-Iridiumsesquichlorid mit conc. Salmiaklösung und langsames Verdunsten der Flüssigkeit dargestellt, oder indem man Iridiumsalmiak in Wasser löst, Schwefelwasserstoff einleitet, conc. Salmiaklösung zusetzt (wobei Iridiumsalmiak sich ausscheiden kann) und das Salz durch langsames Verdunsten der Lösung zur Krystallisation bringt. Es bildet

dunkelolivengrüne, rhombische Säulen, braunrothe, wenn das entsprechende Rhodiumsalz, mit welchem es in allen Verhältnissen zusammen krystallisirt, zugegen ist.

Ammonium-Iridiumchlorid, Iridiumsalmiak, $IrCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, wird aus der conc. wässrigen Lösung des Iridiumchlorids oder des Natrium-Iridiumchlorids in Form kleiner, rothschwarzer Oktaeder gefällt. Dieselben sind isomorph mit Platinsalmiak. Beim Glühen derselben bleibt grauer Iridiumschwamm zurück. Es löst sich in 20 Thln. Wasser mit dunkelbrauner Farbe, noch 40000 Thle. Wasser werden davon merklich gelb gefärbt [VAUQUELIN (28)].

C. VINCENT (34) hat methylsubstituirte Iridiumsalmiake dargestellt. Monomethylammonium-Iridiumchlorid, $IrCl_4 \cdot 2(NH_3 \cdot CH_3Cl)$, bildet braunrothe, fast schwarze, kleine hexagonale Tafeln. Das Dimethylaminsalz ist etwas heller als das vorige und bildet orthorhombische Oktaëder. Die oktaëdrische Trimethylverbindung ist noch heller gefärbt.

Kalium-Iridiumch orid, $IrCl_4 2KCl$, und Natrium-Iridiumchlorid, $IrCl_4 2NaCl + 6H_2O$, sind krystallisirende, wasserlösliche Salze. In der salzsauren Lösung des blauen Iridiumhydroxyds kann man Wasserstoff-Iridiumchlorid, $IrCl_4 2HCl$, als vorhanden annehmen. Durch Zusatz von Kaliumchlorid erhält man das Kaliumsalz in kleinen, schwarzrothen Oktaëdern, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser, in Weingeist nicht löslich sind. Das leicht lösliche Natriumsalz krystallisirt in schwarzen Tafeln oder Säulen (VAUQUELIN, BERZELIUS).

Auch die Irido- und Iridibromide und -jodide bilden mit den Brom- bezw. Jodalkalien gut krystallisirende Doppelverbindungen.

Ammonium-Iridiumsesquibromid, $Ir_2Br_6 6NH_4Br + 3H_2O$ (Ammoniumiridobromid) entsteht durch Reduction des entsprechenden Iridibromids mit schwefliger Säure und Neutralisiren mit Ammoniumcarbonat. Es krystallisirt in dunkelolivengrünen Säulen. Das Kaliumiridobromid, $Ir_2Br_6 6KBr + 6H_2O$, bildet lange, olivengrüne, glänzende, vierseitige Nadeln, die an der Luft verwittern und dabei hellgrün und undurchsichtig werden; in Wasser löslich.

Das Kalium-Iridibromid, $IrBr_4 2KBr$, bildet undurchsichtige, lebhaft glänzende, schwarzblaue, reguläre Oktaeder.

Aus den rubinrothen Lösungen des Iridijodids in den Jodiden der Alkalimetalle erhält man schöne krystallisirende Doppelsalze.

Sauerstoffhaltige Salze.

Schwefligsaures Iridiumsesquioxyd, Iridosulfit, $Ir_2(SO_3)_3 + 6H_2O$. Wenn schweflige Säure in Wasser, welches Iridiumoxydhydrat vertheilt enthält, geleitet wird, so geht ein Theil des letzteren in Lösung. Das hellolivengrüne Salz scheidet beim allmählichen Verdunsten hellgelbe Krystalle von obiger Zusammensetzung ab. Bei vollständigem Verdampfen bleibt eine braune, gummiartige Masse zurück. Das krystallinische Salz verliert bei 160—180° das sämmtliche Wasser, bei stärkerem Erhitzen bleibt schwarzes Iridiumoxyd. Wasser löst nur wenig, Säuren leicht mit grüner Farbe. Kalilauge färbt braun, indem sich das Doppelsulfit von Kalium und Iridiumsesquioxyd bildet, beim Kochen tritt Grünfärbung ein unter Abscheidung von Sesquioxyd, das bald in blaues Oxydhydrat übergeht [BIRNBAUM (29)]. Der bei der erwähnten Behandlung des Oxydhydrats mit schwefliger Säure nicht in Lösung gehende Theil ist basisch schwefligsaures Iridiumsesquioxyd, $Ir_2O_2 \cdot SO_3 + 4H_2O$, eine schwarzbraune, amorphe Masse, die bei 100° unter Wasserabgabe zersetzt wird. Salz- und

Schwefelsäure lösen es mit grüner Farbe unter Abscheidung der schwefligen Säure; Salpetersäure oxydirt es zu blauem Oxydhydrat und Schwefelsäure (BIRNBAUM).

Schwefligsaure Salze kennt man auch in der Iridosoreihe (dem zweifelhaften Iridiumoxydul, IrO, entsprechend) in Form von Doppelverbindungen mit Natriumsulfit. Dieselben erhielt SEUBERT (30), als er Iridiumlösungen nach der von BUNSEN (31) angegebenen Methode (s. oben pag. 368) mittelst sauren Natriumsulfits von Rhodium befreite. Er beobachtete die Bildung von drei, durch ihre Krystallform unterschiedenen Doppelsulfiten. $IrSO_3 3Na_2SO_3 + 10H_2O$ bildet rahmgelbe Krystallschuppen; $IrH_2(SO_3)_2 3Na_2SO_3 + 4H_2O$ breite, milchweisse Nadeln; $IrH_2(SO_3)_2 3Na_2SO_3 + 10H_2O$ feine weisse Nadeln. Diese neutralen und sauren Doppelsulfite reagiren sauer, sind in kaltem Wasser fast unlöslich, werden von heissem Wasser und von Säuren zersetzt, sind gegen Alkalien aber sehr widerstandsfähig.

Wenn man in auf etwa 70° erwärmte schweflige Säure Iridiumsalmiak im Ueberschuss einträgt, so entsteht eine im durchfallenden Licht rothbraune, im auffallenden olivengrüne Flüssigkeit. Beim Eindampfen derselben scheidet sich unter Entwicklung von Salzsäure ein moosgrünes Pulver ab, das, aus Wasser umkrystallisirt, dunkelgrüne, im durchfallenden Licht braunrothe Nadeln bildet, die an der Luft zu einem grünen Pulver verwittern. Dies ist Ammonium-Iridiumsesquichlorid (vergl. 372). Aus der rothen Mutterlauge erhält man orangerothe Krystalle, welche von der Säure $IrCl_2H_2SO_3 \cdot 2NH_4Cl$ gebildet werden. Das Kaliumsalz derselben, $IrCl_2 \cdot K_2SO_3 \cdot 2NH_4Cl + 4H_2O$, bildet kleine, rothe Schuppen, das Natriumsalz, $IrCl_2 \cdot Na_2SO_3 \cdot 2NH_4Cl + 4H_2O$, rothe, rhombische Tafeln. In diesen Verbindungen ist also Iridosochlorid enthalten.

Iridosulfat ist nach LECOQ DE BOISBAUDRAN in einem Doppelsalze vorhanden, das man durch Erhitzen von Iridiumverbindungen mit Kaliumbisulfat bis zum Schmelzen und Behandeln des Produkts mit Kaliumsulfatlösung erhält. Dabei bleibt ein grünes Doppelsalz von der Zusammensetzung $Ir_2(SO_4)_3 3K_2SO_4$ ungelöst. Dies Kalium-Iridosulfat ist in reinem und mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löslich, fast unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Durch Alkali wird violettes Iridiumoxyd ausgeschieden, wobei die Flüssigkeit blassrosa gefärbt wird. Beim Kochen mit Königswasser bildet sich Iridichlorid.

Iridonitrit. Verbindungen von Iridiumsesquioxyd mit salpetriger Säure und Nitriten sind von GIBBS (32) dargestellt worden.

Die Iridonitroxylsäure, $Ir_2(NO_2)_{12}H_6$, bildet blassgelbe, leicht lösliche Nadeln. Das Kaliumsalz derselben, $Ir_2(NO_2)_{12}K_6 + 2H_2O$, wird in schönen, grünlichgelben Krystallen erhalten und ist wie das analog zusammengesetzte Natriumsalz in Wasser leicht löslich. GIBBS hat noch einige andere Salze der Säure dargestellt.

Durch Kochen einer Lösung von Kaliumiridochlorid mit überschüssigem Kaliumnitrit entsteht das Doppelsalz $3Ir_2(NO_2)_{12}K_6 + Ir_2K_6Cl_{12}$, welches schon von LANG beschrieben worden ist. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch von kalter Salzsäure nicht angegriffen wird.

Iridammoniumverbindungen, Iridiumbasen.

Gewisse Iridiumsalze geben, ganz wie die entsprechenden Platinverbindungen, mit Ammoniak eigenthümliche Doppelverbindungen, deren Constitution noch nicht sicher festgestellt ist. Sie lassen empirisch sich auffassen als Verbindungen des Iridiumchlorürs, Iridiumsesquichlorids und Iridiumchlorids mit mehreren Molekülen Ammoniak. Aus diesen Chloriden lassen sich in der Regel die entsprechenden Hydroxyde und Salze mit anderen Säuren darstellen.

1. Iridiumchlorür-Diammoniak, Iridosammoniumchlorid, $IrCl_2$, $2NH_3$ oder

$Ir(NH_3)_2Cl_2$, entsteht, wenn das durch Erhitzen von Iridiumchlorid dargestellte Chlorür in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak gelöst und die grünlichgelbe Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt wird. Es ist ein gelbes, körniges Salz, welches in kaltem und heissem Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen zerfällt es in Salmiak, Chlorwasserstoff und Iridium (SKOBLIKOFF) (31).

Das entsprechende Hydroxyd ist nicht bekannt. Wenn das Chlorid mit Schwefelsäure erhitzt wird, so entsteht das Sulfat $Ir(NH_3)_2SO_4$, ein in leicht löslichen orangefarbenen Blättern krystallisirendes Salz.

2. Iridiumchlorür-Tetraammoniak, $IrCl_2 4NH_3$ oder Iridosodiammoniumchlorid, $Ir(NH_3)_4Cl_2$. Das Iridiumchlorür verbindet sich noch mit doppelt soviel Ammoniak, als in dem vorigen Salz enthalten ist. Der Körper entsteht, wenn das Salz, $IrCl_2 \cdot 2NH_3$, solange mit überschüssiger Ammoniaklösung gekocht wird, bis nahezu alles gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich dann ein weisslicher Niederschlag aus, der in kaltem Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen für sich oder mit siedendem Wasser geht der Körper unter Ammoniakaustritt in $IrCl_2 \cdot 2NH_3$ über (SKOBLIKOFF). Das aus dem Chlorid dargestellte Sulfat, $Ir(NH_3)_4SO_4$, krystallisirt in rhombischen Prismen, welche leicht in heissem Wasser löslich sind und beim Erhitzen sich zersetzen. Das Nitrat, durch Wechselzersetzung des Sulfats mit salpetersaurem Barium erhalten, bildet gelbe, wasserlösliche Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen.

3. Iridiumsesquichlorid-Pentammoniak, $Ir_2Cl_6 10NH_3$ oder Iridopentammoniumchlorid, $Ir_2(NH_3)_{10}Cl_6$. Wenn man Ammonium-Iridiumsesquichlorid, $Ir_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl$, in Wasser löst und das gleiche Volumen starker Ammoniakflüssigkeit zusetzt und das Gemisch in völlig damit angefüllten Flaschen vier Wochen an einem warmen Orte stehen lässt, so färbt sich die anfangs olivengrüne Flüssigkeit allmählich tief rosenroth. Man erhitzt dann die Lösung gelinde zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, sättigt hierauf mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Es scheidet sich ein grünlichgelbes Salz aus, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem, etwas mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so ein hell fleischfarbenes, krystallinisches, sehr schwer lösliches Pulver (CLAUS).

Wenn das Chlorid mit Wasser und Silberoxyd digerirt wird, so resultirt eine rosenrothe, alkalische Lösung der Base $Ir_2(NH_3)_{10}(OH)_6$, welche sich beim Eindampfen zersetzt. Aus dieser Lösung lassen sich andere Salze darstellen. Schüttelt man dieselbe in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Flasche, so bildet sich allmählich das Carbonat, $Ir_2(NH_3)_{10}(CO_3)_3 + 3H_2O$, ein fleischfarbenes, krystallinisches Pulver, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirt.

Das Nitrat, $Ir_2(NH_3)_{10}(NO_3)_6$, krystallisirt wasserfrei in hell fleischfarbigen, kleinen Prismen, ist in Wasser ziemlich löslich und reagirt neutral.

Das Sulfat, $Ir_2(NH_3)_{10}(SO_4)_3$, ist ebenfalls krystallinisch, hellfleischfarbig, neutral und löslich in Wasser.

4. Iridiumchlorid-Tetraammoniak, $IrCl_4 4NH_3$ oder Irididiammoniumchlorid, $Ir(NH_3)_4Cl_4$. Wenn man Iridosammoniumchlorid, $Ir(NH_3)_2Cl_2$, allmählich mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich in Irididiammoniumchlornitrat, $Ir(NH_3)_4Cl_2(NO_3)_2$ (SKOBLIKOFF). Dies Salz krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, glänzenden Blättern. Wird die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, so fällt das Chlorid von obiger Zusammensetzung aus, welches aus heissem Wasser in violetten Oktaedern krystallisirt. Aus seiner Lösung wird durch Silbernitrat nur die Hälfte des Chlors entfernt. Wenn das Chlornitrat mit verdünnter Schwefelsäure verdampft wird, so entsteht das Chlorosulfat, $Ir(NH_3)_4Cl_2SO_4$, ein in feinen, grünlichen Nadeln krystallisirendes Salz.

Kohlenstoff-Iridium, IrC_4. Wenn ein Stück Iridium in eine Weingeistflamme gehalten wird, so überzieht es sich mit einer sammetschwarzen, abfärbenden Schicht, welche bei gelindem Erhitzen an der Luft verglimmt und 80·2 $\%$ Ir hinterlässt. Das Metall unter dieser Schicht ist grau und ganz mit Kohle durchdrungen. Die Iridiumoxyde werden durch Erhitzen in Kohlenwasserstoffgasen oder Dämpfen organischer Flüssigkeiten zu Kohlenstoff-Iridium reducirt (BERZELIUS) (19).

Analytisches Verhalten.

Die Lösungen der Iridosalze (Kalium-Iridiumsesquichlorid) werden durch Kaliumhydroxyd unter Bildung eines geringen grünlichen Niederschlags gelb gefärbt. Beim Erhitzen wird die Lösung schwarz, und es setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch Oxydation schön violett blau. Wenn man die Chloridlösung mit Kaliumhydroxyd und Alkohol versetzt, so bildet sich sofort beim Erwärmen ein schwarzer Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber beim Erkalten und nach langem Stehen nicht blau.

Durch Ammoniak färbt sich die Lösung beim Kochen schwarz und nach dem Erkalten dunkelviolettblau wie durch Kaliumhydroxyd.

Kohlensaures Alkali wirkt ähnlich wie Ammoniak. Nach dem Erkalten und längerem Stehen wird die Flüssigkeit aber blau (nicht violettblau).

Bariumcarbonat fällt das Sesquioxyd nicht.

Ameisensaures Natrium reducirt beim Erhitzen das Salz, indem ein schwarzer Niederschlag von Iridium entsteht.

Silbernitrat erzeugt einen bräunlichen, in Ammoniak unlöslichen aber dadurch weiss werdenden Niederschlag von Silberiridiumsesquichlorid.

Natriumnitrit bildet beim Erwärmen der Lösung ein lösliches, orangegelbes Doppelsalz, welches durch Kochen mit Salzsäure in Iridiumtetrachlorid übergeführt wird.

Schwefelwasserstoffwasser fällt erst beim Erhitzen braunes Iridiumsesquisulfid.

Ebenso bringt Schwefelammonium erst beim Erhitzen oder Uebersättigen mit Säure braunes Sulfid.

Durch Oxydationsmittel (Chlor oder Salpetersäure) wird die grüne Lösung des Sesquichloriddoppelsalzes unter Braunfärbung in Tetrachloridlösung verwandelt.

Die Auflösungen der Iridiverbindungen (Iridiumtetrachlorid) sind tief dunkelroth mit einem Stich ins Braune.

Kaliumhydroxyd verwandelt die dunkle Farbe in eine grünliche, indem sich ein geringer, bräunlich schwarzer Niederschlag von Kaliumiridichlorid bildet. Wenn die helle Lösung erwärmt wird, so färbt sie sich nach dem Erkalten allmählich röthlich und dann unter Sauerstoffaufnahme und Bildung von Tetrahydroxyd blau. Durch Abdampfen erhält man blaues Iridohydroxyd. In einer Auflösung von Iridosulfat bringt Kali diese Veränderungen nicht hervor.

Ammoniak färbt Iridiumtetrachloridlösung ebenfalls, wie Kalihydrat, und erzeugt einen geringen, bräunlich schwarzen Niederschlag des Ammoniumdoppelchlorids. Beim Verflüchtigen des Ammoniaks färbt die Flüssigkeit sich blau unter Bildung eines blauen Niederschlags. Eine Auflösung von Iridisulfat wird durch Ammoniak blau gefällt. Gegenwart von Palladium oder Rhodium beeinträchtigt die Reinheit der Reactionen mit Alkalien.

Kaliumcarbonat fällt zunächst hellbraunes Kaliumiridochlorid. Der Niederschlag löst sich allmählich wieder auf. Beim Abdampfen der hellen Lösung tritt Blaufärbung und Bildung eines blauen Niederschlags ein.

Bariumcarbonat fällt bei gewöhnlicher Temperatur kein Oxyd; beim Kochen färbt sich indess das Bariumcarbonat blau, und die Lösung wird grünlich. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Iridioxyd wird indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur blaues Iridihydroxyd gefällt.

Ameisensaures Natrium bewirkt durch langes Erhitzen einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Iridium.

Salmiak erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen einen dunkelrothen, krystallinischen Niederschlag. Wenn, wie es oft der Fall ist, bei der Fällung des Platins mit Chlorammonium der Platinsalmiak orangeroth gefärbt ist, so ist dies ein Zeichen, dass derselbe iridiumhaltig ist.

Ferrocyankalium entfärbt die Tetrachloridlösung, indem sich Sesquichlorid bildet.

Ebenso entfärbt Eisenvitriol, ohne die Reduction von Metall zu bewirken.

Salpetersaures Silber bringt einen blauen Niederschlag hervor, welcher rasch weiss wird.

Schwefelammonium fällt braunes Schwefeliridium, das sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Aus der Lösung wird durch Kochen oder durch Zusatz von Salzsäure braunes Schwefeliridium gefällt.

Schwefelwasserstoff reducirt zunächst das Tetrachlorid zu Sesquichlorid unter Abscheidung von Schwefel. Dann bildet sich ein brauner Niederschlag von Schwefeliridium.

Quantitativ wird das Iridium durch Erhitzen der Sauerstoff- oder Chlorverbindungen im Wasserstoffstrom als Metall bestimmt. RUD. BIEDERMANN.

Isomerie.*) Unter isomeren Körpern versteht man solche, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Die Einführung des Begriffs Isomerie (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt) rührt von BERZELIUS her (1) und stammt aus dem Jahre 1830.

Bis zum Jahre 1823 hatte man als selbstverständlich angenommen, dass gleiche chemische Zusammensetzung auch Gleichheit aller anderen Eigenschaften bedinge. Dieser Glaube ward zuerst durch MITSCHERLICH erschüttert, der den Begriff der Dimorphie für die Eigenschaft chemisch gleich zusammengesetzter Körper, in 2 verschiedenen Krystallformen auftreten zu können, einführte, und diese namentlich am Kalkspath und Arragonit und bei dem rhombischen und monoklinen Schwefel begründete (2). Viel prägnanter aber waren die Thatsachen, welche WÖHLER einerseits (3) und LIEBIG andererseits (4) feststellten und aus denen unzweifelhaft hervorging, dass die Cyansäure und Knallsäure dieselbe Zusammensetzung, aber ganz verschiedene Eigenschafteu besitzen. Kurz darauf entdeckte

*) 1) POGG. Ann. 19, pag. 305. 2) Ann. chim. phys. (2) 19, pag. 415; 24, pag. 264; Abh. Berl. Acad. 1823, pag. 43. 3) GILB. Ann. 71, pag. 95; 73, pag. 157. 4) Ann. chim. phys. (2) 24, pag. 294; 25, pag. 288; SCHWEIGG. Journ. Ch. Ph. 48, pag. 376. 5) Phil. Trans. 1825; SCHWEIGG. Journ. 47, pag. 340 u. 441. 6) SCHWEIGG. Journ. 6, pag. 284. 7) BERZ. Jahresb. 12, pag. 63. 8) Ibid. 20, 2. Abth., pag. 13. 9) Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 148; Ann. chim. phys. (4) 13, pag. 257. 10) DUMAS, Ann. chim. phys. 4, pag. 178; DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 56, pag. 891. 11) V. MEYER, Ber. 13, pag. 394; CRAFTS und MEIER, ibid. 13, pag. 851; Compt. rend. 92, pag. 39. 12) Ann. Chem. 113, pag. 305. 13) Compt. rend. 55, pag. 53; Ann. Chem. 124, pag. 324. 14) Ann. Chem. 144, pag. 1. 15) Ann. Chem. 137, pag. 129. 16) Ann. Chem. 192, pag. 228. 17) Ann. Chem. 137, pag. 327. 18) Ann. Chem. 126, pag. 214; 130, pag. 237. 19) Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 442; 27, pag. 56; 38, pag. 437. Ferner Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie 1861 u. 1886. 20) SCACCHI, Rendiconti dell' Academia di Napoli 1865, pag. 250. 21) VAN'T HOFF u. DEVENTER, Ber. chem. Ges. 19, pag. 2142. 22) Jahresber. 1883, pag. 1084. 23) Ibid. 1866, pag. 400. 24) Compt. rend. 51, pag. 153. 25) Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 337. 26) Ibid. (2) 23, pag. 295. La chimie dans l'espace, übersetzt von HERRMANN, Braunschweig 1877.

FARADAY bei der Untersuchung des Oelgases das Butylen, welches er als mit dem Aethylen gleich zusammengesetzt, aber sonst verschieden erkannte (5). Schon früher hatte BERZELIUS die verschiedenen Modifikationen der Zinnsäure (6) gefunden und im Jahre 1830 wird derselbe durch die wichtige Entdeckung, dass Traubensäure und Weinsäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, zu der oben schon erwähnten Einführung des Begriffs Isomerie veranlasst. Etwas später hat er auch die Unterscheidung zwischen polymeren und metameren Körpern gegeben (7), von denen die ersteren, Substanzen mit verschiedenem Molekulargewicht bezeichnen (oder wie er sich ausdrückt »Atomgewicht«), die letzteren aber gleiches Molekulargewicht besitzen, und »im eigentlichen Sinn isomer sind«. Für die verschiedenen Zustände desselben Elementes ist erst im Jahr 1841 der Begriff Allotropie von BERZELIUS (8) eingeführt worden.

Die Erscheinungen der Isomerie, welche namentlich in der organischen Chemie immer häufiger aufgefunden wurden, haben auf die Entwicklung dieser Wissenschaft bestimmend eingewirkt, indem die Anstrengungen mehr und mehr darauf gerichtet wurden, Erklärungen für diese Thatsachen zu geben. Bis zu einem gewissen Grad ward dies schon durch die Radikaltheorie möglich, weit vollständiger aber ist dies durch die Strukturformeln erreicht worden, die aus der Theorie der Valenz hervorgegangen sind.

Allotropie.

Allotrope Zustände sind bei sehr vielen Elementen gefunden worden. Die bekanntesten und wichtigsten Fälle sind beobachtet worden beim Sauerstoff, Schwefel, Selen, Phosphor und Kohlenstoff. Nach den jetzt geltenden Anschauungen können sie nur darauf beruhen, dass entweder die Moleküle aus einer verschiedenen Zahl von Atomen bestehen (Polymerie) oder dass diese in verschiedener Weise gruppirt sind. Das Erstere findet bestimmt statt bei dem Sauerstoff und bei dem Schwefel. Man weiss, namentlich durch die Untersuchungen von SORET (9), dass das Ozonmolekül aus 3 Atomen besteht, während das gewöhnliche Sauerstoffmolekül 2 Atome enthält. Auch der Schwefel existirt in Dampfform in 2 polymeren Zuständen. Bei niederer Temperatur (500°) besteht das Molekül aus 6 Atomen, während bei hohen Temperaturen (etwa 1000°) dieses Molekül in 3 Theile zerfällt, so dass dann das Molekül nur aus je 2 Atomen besteht (10). Aehnliche Thatsachen hat man neuerdings auch bei den Halogenen, namentlich beim Jod beobachtet (11).

In allen diesen Fällen konnte die Molekulargrösse direkt durch Bestimmung der Dampfdichte festgestellt werden. Ueberall da wo dies nicht möglich ist, haben wir auch kein sicheres Mittel die Molekulargrösse zu ermitteln und in Folge dessen können auch nur Vermuthungen über die Ursache der Allotropie geäussert werden.

Polymerie.

Wir haben den von BERZELIUS eingeführten Begriff der Polymerie beibehalten und verstehen demnach unter polymeren Körpern solche, welche dieselbe relative Atomzahl im Molekül besitzen, deren Molekulargewichte aber nicht gleich sind, sondern in einem einfachen multiplen Verhältniss zu einander stehen.

Man kennt eine sehr grosse Zahl hierhergehöriger Fälle und zwar sowohl in der anorganischen als in der organischen Chemie, doch sind die letzteren interessanter und wichtiger, da hier vielfach durch Dampfdichtebestimmungen die Molekulargrössen mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Von den in die erste Klasse gehörigen Beispielen seien desshalb hier nur die verschiedenen Zustände

des Stickstoffperoxyds NO_2 und N_2O_4, deren Molekulargrössen durch Dampfdichtebestimmung controlirt werden konnten, die des Schwefeltrioxyds und die des metaphosphorsauren Natrons erwähnt, indem noch hinzugefügt werde, dass auch Dimorphismus und Polymorphismus vielfach auf Polymerie beruhen mag.

Bei der Polymerie in der organischen Chemie kann man Polymerie im weiteren und engeren Sinn unterscheiden. Es giebt Körper, welche polymer sind, ohne irgend eine nähere Beziehung zu zeigen, z. B.

C_2H_4O Aldehyd,
$C_4H_8O_2$ Buttersäure,

CH_2O Formaldehyd,
$C_3H_6O_3$ Milchsäure,
$C_6H_{12}O_6$ Traubenzucker,

$CAgNO$ Cyansaures Silber,
$C_2Ag_2N_2O_2$ Knallsaures Silber,

während viele andere polymere Verbindungen (polymer im engeren Sinne) in einander übergeführt werden können. Doch ist es nicht zweckmässig, hierauf zu viel Gewicht zu legen, da es immerhin möglich ist, dass auch zwischen den obengenannten Körpern, so z. B. zwischen Formaldehyd und Traubenzucker solche Beziehungen aufgefunden würden.

Bekannte Beispiele für polymere, ineinander überführbare Verbindungen sind folgende:

$CNOH$ Cyansäure,
$C_3N_3O_3H_3$ Cyanursäure,

CN_2H_2 Cyanamid,
$C_2N_4H_4$ Dicyandiamid,
$C_3N_6H_6$ Cyanuramid (Melamin),

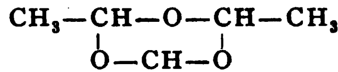
C_2H_4O Aldehyd,
$C_4H_8O_2$ Aldol
$C_6H_{12}O_3$ Paraldehyd,

C_7H_6O Benzaldehyd,
$C_{14}H_{12}O_2$ Benzoin,

C_2H_2 Acetylen,
C_6H_6 Benzol
etc.

Aber auch zwischen diesen Gruppen polymerer Körper kann man noch Unterscheidungen einführen, indem man diejenigen polymeren Verbindungen, welche in jedem Sinn in einander umwandelbar sind, von denen trennt, bei denen die Umwandlung nur in dem einen Sinne ausführbar ist. Die Strukturchemie setzt voraus, dass in dem ersten Fall die Bildung des grösseren Moleküls durch Sauerstoff- oder Stickstoffvalenzen bedingt wird, während bei den anderen durch Kohlenstoffbindung die Beständigkeit des neuen Moleküls erklärt wird.

So kann die Constitution des Paraldehyds durch folgende Formel




die des Aldols in folgender Weise

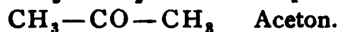


anschaulich gemacht werden, und diese Auffassungen sind nicht nur geeignet, die Bildung beider Körper aus Aldehyd, das leichte Zerfallen des Paraldehyds in Aldehyd im Gegensatz zu der Beständigkeit des Aldols zu begreifen, auch die weiteren Reactionen des Aldols finden dadurch eine Erklärung.

Metamerie.

Weitaus die wichtigsten und auch die häufigsten Isomeriefälle gehören hierher, und gerade hier zeigt sich der Werth der sog. rationellen oder Constitutionsformeln, insofern als diese die Verschiedenheit der betreffenden Körper zur Anschauung bringen und meist auch ein zusammenfassendes Bild geben für das verschiedene chemische Verhalten derselben.

Anfangs lernte man metamere Körper nur vereinzelt kennen, bald aber zeigte es sich, dass es ganze Reihen solcher Verbindungen giebt. Eines der ersten Beispiele hierfür war die Metamerie zwischen den Fettsäuren und den Fettsäureestern. So drückt z. B. $C_4H_8O_2$ die Formel der Buttersäure, des Ameisensäurepropylesters, Essigsäureäthylesters und Propionsäuremethylesters aus, wofür sowohl Radikal- wie Typentheorie noch genügende Erklärung geben konnten. Schwierigkeiten bot die Auffassung der Metamerie zwischen Aldehyden und Ketonen, welche die Strukturformeln in einfachster Weise lösen, z. B.

Einen wirklichen Triumph aber feierte die Strukturchemie durch die Prognose der metameren Alkohole durch KOLBE (12), auf welche die Entdeckung dieser Körper alsbald folgte: der erste sekundäre Alkohol ward durch FRIEDEL (13), der erste tertiäre Alkohol durch BUTLEROW (14) aufgefunden. So ist z. B. metamer:






Normaler primärer Butylalkohol (Propylcarbinol)



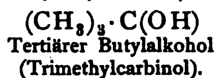



Secundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol)





Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol)



Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol).

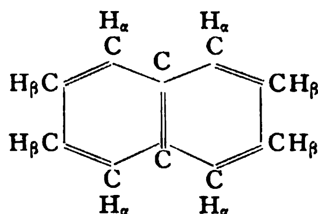
Ganz ähnlich erklären sich auch die zahlreichen Metamerien, die in anderen Körperreihen z. B. bei den Fettsäuren, bei den Alkoholsäuren, den mehrbasischen Säuren oder bei den Kohlenwasserstoffen etc. aufgefunden wurden. Alle diese Metamerien konnten durch die verschiedenen Bindungsweisen der Kohlenstoffatome selbst oder der damit verbundenen Atome ihre Erklärung finden.

Eine weitere glänzende Phase für die Strukturchemie und die durch sie gebotene Möglichkeit, Metamerien zu erklären, ward angebahnt durch KEKULÉ's berühmte Theorie der aromatischen Verbindungen (15). Die derselben zu Grunde liegende Idee lässt sich dahin formuliren: die aromatischen Körper entstehen aus dem Benzol, C_6H_6, durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome. Diese sind im Benzol symmetrisch angeordnet, d. h. ihre Bindungsweise, sowie die der Kohlenstoffatome untereinander, ist durchaus gleichartig: die 6 Wasserstoffatome sind gleichwerthig, so dass keine Metamerien bei den Monosubstitutionsprodukten des Benzols existiren. Dagegen werden solche möglich, sobald 2 oder mehr Wasserstoffatome ersetzt werden (vergl. Näheres im Art. »Aromatische Verbindungen« Bd. II).

Diese Ansichten über aromatische Verbindungen haben die Prüfung durch die Thatsachen glänzend bestanden, sie sind durch dieselben in weitgehendster Weise bestätigt worden. Um dies nur an einem Beispiel zu erläutern, sei hier erwähnt, dass gerade die 12 von der Theorie vorgesehenen Chlorbenzole haben dargestellt werden können (16), nämlich

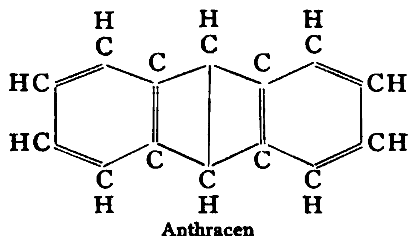
1 Monochlorbenzol: C_6H_5Cl,
3 Dichlorbenzole: $C_6H_4Cl_2$ (1·2, 1·3, 1·4),
3 Trichlorbenzole: $C_6H_3Cl_3$ (1·2·3, 1·2·4, 1·3·5),
3 Tetrachlorbenzole: $C_6H_2Cl_4$ (1·2·3·4, 1·2·4·5, 1·3·4·5),
1 Pentachlorbenzol: C_6HCl_5,
1 Hexachlorbenzol: C_6Cl_6.

An diese Auffassung des Benzols und seiner Derivate schliesst sich dann die des Naphtalins und seiner Abkömmlinge an. Von ERLENMEYER wurde für den letzteren Kohlenwasserstoff eine Formel aufgestellt (17), welche als aus 2 Benzolmolekülen durch Condensation entstanden betrachtet werden kann:

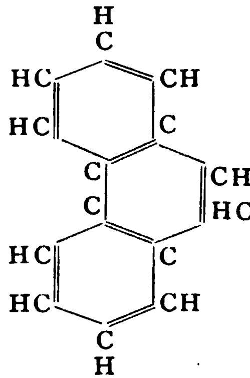


Die 8 Wasserstoffatome sind hier nicht gleichwerthig, sondern je 4 unterscheiden sich von den andern 4 durch die nähere Beziehung, welche die sie bindenden Kohlenstoffatome zu den 2, die Benzolmoleküle zusammenhaltenden Kohlenstoffatomen besitzen. Im Naphtalin existiren daher 2 isomere Monosubstitutionsprodukte, 10 isomere Disubstitutionsprodukte etc.

Um auch noch einen complicirteren Fall von Metamerie anzugeben, sei auf Anthracen und Phenanthren hingewiesen, welchen die Formel $C_{14}H_{10}$ entspricht. Auch diese Isomerie findet durch die Struckturformeln eine befriedigende Erklärung:



Anthracen



Phenanthren

wobei durch eingehende Untersuchungen der Abkömmlinge dieser Kohlenwasserstoffe der Nachweis geführt wurde, dass diese Formeln dem Gesammtverhalten der beiden Körper in ausgezeichneter Weise Rechnung tragen.

Ferner sei hier noch erwähnt, dass die Metamerien bei den Pyridin- und Chinolinverbindungen und ebenso bei den Pyrrol-, Thiophen- und Indolderivaten in durchaus analoger Weise wie bei den Benzol- und Naphtalinabkömmlingen aufgefasst werden können.

Physikalische Isomerie.

Es ist sehr beachtenswerth, dass die Strukturformeln trotz ihrer grossen Leistungsfähigkeit für die Erklärung von Isomerien, die wir eben besprochen haben, doch für eine Klasse von Isomerieerscheinungen durchaus ungenügend sind, wobei betont werden darf, dass derartige Fälle bereits vor Aufstellung der Valenztheorie und den daraus sich ergebenden Strukturformeln bekannt waren. Freilich darf auch darauf hingewiesen werden, dass diese Isomerien von ganz anderer Art sind, wie die bisher behandelten Metamerien.

Es giebt eben Körper, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleichen chemischen Eigenschaften doch Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften, also bezüglich der Krystallform, des Schmelzpunkts, des optischen Drehungsvermögens etc. zeigen. Für solche Isomerien hat CARIUS den Namen physikalische Isomerie eingeführt (18).

Das zuerst bekannt gewordene und gleichzeitig auch wichtigste Beispiel dafür bieten die verschiedenen Modifikationen der Weinsäure. Aehnliches findet aber auch statt für die Apfelsäure, Milchsäure, Mandelsäure, das Asparagin, Coniin etc.

Am genauesten untersucht sind die Verhältnisse bei der Weinsäure und zwar durch PASTEUR (19). Die Resultate, welche wie es scheint typisch sind, sind kurz folgende: die Traubensäure, welche bei der Fabrikation der Weinsäure als Nebenprodukt entsteht, muss als eine Verbindung von Rechts- und Linksweinsäure angesehen werden, aus denen sie beim Vermischen gleicher Quantitäten unter Wärmeentwicklung entsteht. Die Traubensäure krystallisirt triklin und unterscheidet sich auch in Bezug auf Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Salze etc. von den monoklin krystallisirenden Weinsäuren. Wesentlich ist aber, dass die Traubensäure optisch inaktiv ist, während die Rechtsweinsäure den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und die Linksweinsäure denselben ebensoviel nach links ablenkt. Rechts- und Linksweinsäure unterscheiden sich ausserdem durch ihr verschiedenes pyroelektrisches Verhalten und durch ihre verschiedenen Krystallformen, die als enantiomorph bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich näm-

lich nur dadurch, dass sie die Hemiëdrie des Klinodoma (P ∞), auf entgegengesetzten Seiten haben. Dagegen sind in Bezug auf Löslichkeit und spec. Gew. keine Unterschiede gefunden worden. Auch die Salze scheinen im Allgemeinen identisch oder wenigstens sehr ähnlich zu sein, nur bei Verbindungen mit optisch aktiven Körpern, wie Asparagin, Cinchonin, Cinchonicin etc., sind Verschiedenheiten aufgefunden worden.

Die Spaltung der Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure gelang PASTEUR nach 3 verschiedenen Methoden:

1. Durch Krystallisation des Natronammoniaksalzes. Dasselbe wandelt sich unter 28° (20) in ein Gemenge von rechts- und linksweinsaurem Natronammoniak um (21), welche enantiomorphe Formen bilden und durch Auslesen getrennt werden können. Diese Reaction hat JUNGFLEISCH zu einer Darstellungsmethode für Linksweinsäure ausgebildet (22), indem er die interessante Beobachtung von GERNEZ (23) verwerthete, wonach übersättigte Lösungen dieser Gemenge durch Hineinlegen eines Krystalls des rechtsweinsauren Salzes nur dieses, durch Hineinbringen eines Krystalls des linksweinsauren Salzes nur das letztere ausscheiden.

2. Durch Darstellung der Cinchonicin- oder Chinicinsalze. Auch diese scheinen leicht in weinsaure Salze zu zerfallen, und es krystallisirt bei den Cinchonicinsalzen zuerst das schwerer lösliche linksweinsaure Salz aus, während bei den Chinicinverbindungen das rechtsweinsaure Salz das schwerer lösliche ist.

3. PASTEUR hat ferner gefunden, dass wenn man in eine verdünnte, Spuren von Phosphaten des Kalis und Ammoniaks enthaltende Lösung von Traubensäure Sporen von *Penicillium glaucum* aussät, diese sich auf Kosten der Rechtsweinsäure entwickeln, so dass nach einiger Zeit nur Linksweinsäure übrig bleibt (24).

Mit der Traubensäure und den 2 Weinsäuren ist schliesslich noch die Meso- oder inaktive Weinsäure isomer, die PASTEUR durch Erhitzen von rechtsweinsaurem Cinchonin auf 170° erhielt. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Weinsäure mit wenig Wasser auf 165° und unterscheidet sich namentlich dadurch von der Traubensäure, dass sie sich nicht in aktive Weinsäuren spalten lässt, ferner aber durch Krystallform, Löslichkeit etc.

Nach LE BEL (25) und VAN'T HOFF (26) zeigen nur Verbindungen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, d. h. Kohlenstoffatome, die mit ihren 4 Valenzen an 4 verschiedene Atomgruppen gebunden sind, solche eigenthümliche Isomerieerscheinungen und diese Hypothese hat sich insofern bestätigt, als alle in Lösung auf das polarisirte Licht wirkenden Körper mindestens 1 asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Die sehr auffallende Thatsache, dass Traubensäure, die doch eine chemische Verbindung der beiden Weinsäuren ist, wie dies schon von PASTEUR durch die Beobachtung der beim Vermischen concentrirter Lösungen der beiden Säuren auftretenden Wärmeentwicklung erwiesen wurde, bei der Krystallisation einiger Salze (s. o.) einfach in weinsaure Salze zerfällt, steht nicht allein. Es giebt, wie VAN'T HOFF und DEVENTER (21) zeigen konnten, viele Verbindungen, welche bei gewissen Temperaturen (Umwandlungstemperatur) vollständig in ihre Componenten zerfallen, also nur über oder unter dieser Temperatur existiren. Zu solchen Verbindungen gehören die meisten traubensauren Salze mit 2 verschiedenen Metallen (27), die Chinicin- und Cinchonicinsalze der Traubensäure. Bei den meisten Verbindungen der ersten Art ist die Umwandlungstemperatur bestimmt, bei den letzteren ist sie noch nicht ermittelt. LADENBURG.

Isomorphie.*) Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung können dreifache sein. Derselbe chemische Körper zeigt verschiedene Formen; die hierfür geltenden Gesetzmässigkeiten etc. werden unter Polymorphie behandelt werden (s. auch unter Aggregatzustände). Verschiedene chemische Körper, die aber in bestimmter Weise miteinander verwandt sind, zeigen auch in ihren Krystallformen Beziehungen. Diese können entweder gleich oder fast gleich sein, dann haben wir es mit Isomorphie [der Name rührt von MITSCHERLICH (1) her] zu thun, oder sie sind mehr oder weniger verschieden, gehören eventuell verschiedenen Systemen an. Die hierher gehörigen Thatsachen fasst man unter dem Namen der Morphotropie zusammen.

R. J. HAUY hatte geglaubt, dass jeder chemischen Verbindung auch eine eigene Krystallform zukomme, dass also zwei chemisch verschiedene Verbindungen nie gleiche Formen annehmen können. Dieser Ansicht widersprachen freilich schon ältere Beobachtungen, nach denen Mischkrystalle von Eisen- und Kupfervitriol bekannt waren, auch andere Mischkrystalle von Vitriolen und Alaunen (2) waren bereits früher beobachtet worden. Bald trat J. N. v. FUCHS (1815) (3) HAUY entgegen, der eine Theorie der vicariirenden Bestandtheile aufstellte, nach welcher einzelne Körper sich in Krystallen gegenseitig vertreten können, wobei sie einander ergänzen, um mit den übrigen Bestandtheilen in das gehörige Verhältniss zu treten. VON FUCHS wies auch auf Aehnlichkeiten in den Formen von analogen Verbindungen hin, so bei den rhombischen Carbonaten von Calcium, Strontium und Blei, den Sulfaten von Strontium, Blei und Barium. Betrachtungen über Mischungen ähnlich krystallisirender Verbindungen unter dem Namen »*mélanges chimiques ou association non mécanique en proportion indéfinie*« hat F. S. BEUDANT (4) aufgestellt. Eine ausführlichere Darstellung der Geschichte der Isomorphie ist z. B. von ARZRUNI in FEHLING's Handwörterbuch gegeben.

Die Isomorphie ist aber trotz dieser Vorläufer von E. MITSHERLICH entdeckt und von ihm sind die sie bestimmenden Gesetze entwickelt worden. Er zeigte, dass ähnlich zusammengesetzte Verbindungen gleiche oder, wie er später nach-

*) 1) E. MITSCHERLICH, Ann. chim. 19, pag. 351. 2) NICOLAS LEBLANC, Journ. de Phys. 31, pag. 29; 33, pag. 374; De la cristallotechnie 1802; Bull. soc. philomat. 9, No. 50, pag. 11 (1801); Journ. de phys. 55, pag. 300. 3) J. N. v. FUCHS, SCHWEIGG. Journ. 15, pag. 377; 18, pag. 1; 19, pag. 113; 24, pag. 123; 33, pag. 337; FUCHS gesamm. Schriften. 4) F. S. BEUDANT, Ann. Chim. Phys. 4, pag. 72; 7, pag. 399; 8, pag. 5; 14, pag. 326. 5) KLEIN, Compt. rend. 95, pag. 781, 1882; Beibl. 7, pag. 171. 6) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 118, pag. 158, 1863. 7) ARZRUNI, Handwörterb. d. Isomorphie. 8) WACKERNAGEL, KÄSTNER's Archiv 5, pag. 293. 9) KOPP, Chem. Ber. 15, pag. 1653, 1882; Beibl. 6, pag. 783. 10) GROTH, POGG. Ann. 133, pag. 193. 11) ARZRUNI, Chem. Ber. 5, pag. 1043. 1872. 12) BÄRWALD, Zeitschr. f. Krystallographie 7, pag. 337. 1885. 13) TOPSOE, Ber. 2, pag. 66. 14) KOPP, LIEB. Ann. 125, pag. 372, 374. 1863. 15) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 152, pag. 151. 1874. 16) HJORTDAHL, GROTH, Zeitschr. 4, pag. 83. 1880. 17) MARIGNAC, Compt. rend. 60, pag. 234. 1865; Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, pag. 49. 1865. 18) BAKER, Zeitschr. f. Krystallogr. 6, pag. 641. 1882. 19) FORK, Zeitschr. f. Krystallogr. 6, pag. 160. 1882. 20) HJORTDAHL, GROTH, Zeitschr. 6, pag. 115. 1882. 21) GROTH, Zeitschr. 6, pag. 457. 1882. 22) GROTH, Zeitschr. 4, pag. 395. 23) HJORTDAHL, Compt. rend. 88, pag. 584—586. 1879. 24) WINKLER, Compt. rend. 26, pag. 535. 25) GROTH, POGG. Ann. 144, pag. 31. 1870. 26) RAMMELSBERG, Handb. d. Mineralchem. 9, pag. 92. 27) GROTH, Zeitschr. 1, pag. 551. 1884. 28) GROTH, Zeitschr. 6, pag. 462. 1882. 29) TOPSOE, Zeitschr. f. Krystallogr. 8, pag. 246. 1884. 30) TH. HJORTDAHL, Zeitschr. f. Krystallogr. 6, pag. 46. 1882.

wies, ähnliche Formen besitzen, weiter fand er schon, dass Elemente durch Radicale in isomorphen Verbindungen ersetzt werden können.

Mit den unter dem Namen der Isomorphie zusammengefassten, gesetzmässigen Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften ist es ebenso gegangen, wie mit den sämmtlichen anderen solche Beziehungen ausdrückenden Gesetzen. Unmittelbar bei ihrer Aufstellung schienen sie eine fast vollkommene Gültigkeit zu besitzen, wir erinnern an das DULONG-PETIT'sche und das NEUMANN'sche Gesetz, die KOPP'schen Gesetze über Siedepunkte und Molekularvolumen, die Sätze über die Molekularrefraction u. a. m.

Eine genauere Untersuchung hat aber gelehrt, dass diese Relationen nur der vereinfachte Ausdruck allgemeiner Gesetze sind, die noch nicht immer haben ergründet werden können. Wir haben es hier mit einer ganz analogen Erscheinung zu thun wie bei dem MARIOTTE'schen Gesetz. Dieses drückt in angenäherter Weise die Beziehungen zwischen Druck und Volumen bei Gasen aus, so angenähert, dass dasselbe lange Zeit die Beobachtungen vollkommen wiederzugeben oder doch für ein ideales Gas gelten zu müssen schien. Spätere Forschungen zeigten aber, dass beträchtliche Abweichungen von demselben stattfinden und stattfinden müssen.

Während die theoretische Erklärung des MARIOTTE'schen Gesetzes nun auch nur ganz allgemeine Vorstellungen über das Wesen der Gase erforderte, so musste zur Erklärung der Abweichungen auf die speciellen Eigenschaften der chemisch verschiedenen Moleküle der verschiedenen Gase eingegangen werden. Aehnlich verhält es sich mit den Sätzen, die die Eigenschaften der Moleküle als die Summe der Eigenschaften der Atome auffassen. Diese gehen implicite von der Voraussetzung aus, dass bei der chemischen Verbindung zu einem Molekül wie bei einer rein mechanischen Mischung die Atome unverändert ihre Eigenschaften bewahren; da aber Abweichungen von den betreffenden Gesetzen sich finden, so müssen auch die Atome sich gegenseitig bei ihrer Verbindung beeinflussen. Die Abweichungen von dem MARIOTTE'schen Gesetz haben die Kräfte zwischen den Molekülen, die Dimensionen derselben etc. kennen gelehrt, ebenso werden die Abweichungen von den phys.-chem. Gesetzen die Kräfte zwischen den Atomen etc. genauer verfolgen lassen. Bei den Abweichungen von den Sätzen der Isomorphie werden sich nach anderen Richtungen analoge Folgerungen ergeben.

In Bezug auf die Isomorphie hat man zu unterscheiden zwischen

1. einer geometrischen Isomorphie, wo nur eine äusserlich gleiche Krystallform vorhanden ist, so bei dem Alaun, dem Granat, dem Bleiglanz, überhaupt bei allen in dem regulären System vorkommenden Körpern.

2. Einer chemischen oder wahren Isomorphie. Diese zeigt sich bei anorganischen und organischen Verbindungen, jedoch bei ersteren im Ganzen häufiger als bei letzteren. Die wahre Isomorphie oder Isomorphie im engeren Sinne des Wortes ist durch folgenden von E. MITSCHERLICH aufgestellten und von KOPP etwas modificirten Satz bestimmt: Aehnlich zusammengesetzte Körper haben gleiche oder nahezu gleiche Krystallform, gleiche Spaltungsrichtung und auch sonst gleiche Structurverhältnisse.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so sind die Körper isomorph.

Es sind aber auch isomorphe Vertretungen von Atomen von Elementen durch Atomgruppen möglich, so ersetzen sich Kalium, Ammonium, mit Alkoholradikalen substituirtes Ammonium in K_2PtCl_6, $(NH_4)_2PtCl_6$ u. a. m. Wir werden an den passenden Stellen darauf besonders hinweisen.

Sind zwei chemische Körper heteromorph (dimorph) und die verschiedenen

Formen jedes derselben unter einander isomorph, so spricht man von einer Heteroisomorphie oder Isodimorphie.

Zur Beurtheilung, ob zwei Körper isomorph sind, gilt noch das folgende: Sie krystallisiren unter günstigen Bedingungen aus derselben Lösung zusammen, oder wenn man einen Krystall des einen Körpers in eine Lösung des andern bringt, so wächst der Krystall des ersteren in der Lösung des zweiten fort.

Wir wollen nun zunächst die verschiedenen Charaktere isomorpher Verbindungen besprechen und dann eine Aufzählung der Hauptgruppen z. Thl. im Anschluss an TOPSOE (Tidskrift for Fysik og Chemi 8, pag. 5, 193, 321; 9, pag. 225) derselben geben.

Den Begriff der chemisch ähnlichen Zusammensetzung hat man erweitert.

Zunächst werden Verbindungen wie $CaNO_3$ und $BaCO_3$, $BaMnO_4$ und Na_2SO_4 als analog zusammengesetzt aufgefasst. Diese haben ähnliche Krystallformen; krystallisiren aber nie zusammen. Noch weiter geht D. KLEIN (5), der z. Th. im Anschluss an MARIGNAC folgende Definition aufstellt:

»Isomorphe Körper haben entweder eine analoge chemische Constitution oder eine wenig verschiedene procentische Zusammensetzung, indem sie eine Gruppe von Elementen enthalten, die entweder beiden gemeinsam ist oder identische chemische Functionen besitzt, und die bei weitem den grössten Theil der Verbindung ausmacht.«

Diesen Satz gründet D. KLEIN auf folgende Beobachtungen.

1. Nach SCHEIBLER sind die meisten Wolframate isomorph, obgleich sie nicht eine gleiche Menge Krystallwasser enthalten. 2. Nach MARIGNAC sind vollkommen isomorph miteinander die sauren Kieselwolframate des Bariums, Calciums und die rhomboëdrische Kieselwolframsäure. Ferner vermag eine kleine Quantität Natrium das Wasser in der Kieselwolframsäure zu ersetzen. 3. MARIGNAC betrachtet als isomorph gewisse Doppelfluorüre und -oxyfluorüre. K_2TiFl_6, H_2O; K_2NbOFl_5, H_2O und $K_2WO_2Fl_4$, H_2O sind einmal isomorph, ferner sind isomorph $CuTiFl_6$, $4H_2O$, $CuNbOFl_5$, $4H_2O$ und $CuWO_2Fl_4$, $4H_2O$, hier vertreten sich $TiFl_2$, $NbOFl$ und WO_2. 4. KLEIN hat gezeigt, dass isomorph sind eine Borwolframsäure, $9WoO_3$, B_2O_3, $2H_2O + 22aq$, und eine Kieselwolframsäure, $12WoO_3$, SiO_2, $4H_2O + 29aq$, und ein Mononatriumwolframoborat, $9WoO_3$, B_2O_3, $Na_2O + 23aq$; ferner ist ein Diammoniumwolframoborat, $9WoO_3$, B_2O_3, $2NH_4O + 19aq$, isomorph mit einem Ammoniumwolframat MARIGNAC's und ein Dibariumwolframoborat, $9WoO_3$, B_2O_3, $2BaO + 18aq$, isomorph mit dem entsprechenden Metawolframat.

Eine absolut gleiche Krystallform tritt nur in dem regulären System auf, so bei Blei-, Barium-, Strontiumnitrat, den verschiedenen Alaunen, Chlorkalium und Chlorammonium, die letzteren krystallisiren indessen nur bei höheren Temperaturen zusammen, bei den im anderen System krystallisirenden Körpern finden sich wie erwähnt kleine Unterschiede in den Krystallwinkeln, wie zuerst W. H. WOLLASTON nachwies. Die kleinen Veränderungen, die in der Krystallform bei Ersetzungen von chemisch nahestehenden Atomen und Atomgruppen durch einander auftreten, scheinen gewissen Gesetzen unterworfen zu sein, auf die wir unter Morphotropie zurückkommen. Nahezu gleiche Krystallformen zeigen z. B. die Sulfate und Selenate des Nickels und Zinks mit $6H_2O$, die Sulfate des Nickels, Zinks und Magnesiums mit $7H_2O$, die entsprechenden Chromate etc. Ueber die Grösse der Abweichungen der Winkel zwischen verschiedenen isomorphen Salzen giebt die folgende Tabelle einen Ueberblick.

	Prismenwinkel.
$MgSO_4 + 7H_2O$	89° 26′
$ZnSO_4 + 7H_2O$	88° 53′
$NiSO_4 + 7H_2O$	88° 58′

Nach der Grösse des Unterschiedes in den entsprechenden Winkeln kann man von dem grösseren oder geringeren Grad der Isomorphie sprechen.

In allen denjenigen Fällen, wo Ca, Sr, Ba, Pb als isomorphe Elemente in ihren analogen Verbindungen fungiren, stehen Sr, Pb, Ca einander näher, sowohl dem Habitus der Krystalle als auch den Achsenverhältnissen nach. So ist

	$a:b:c$		$a:b:c$
$BaCO_3$	0·5949 : 1 : 0·7413	$BaSO_4$	0·7622 : 1 : 1·2476
$SrCO_3$	0·6089 : 1 : 0·7237	$SrSO_4$	0·7789 : 1 : 1·2800
$PbCO_3$	0·6102 : 1 : 0·7232	$PbSO_4$	0·7852 : 1 : 1·2894
$CaCO_3$	0·6228 : 1 : 0·7207		

Man hat auch mehrfach den Begriff isomorpher Salze soweit ausdehnen wollen, dass man nicht allein Substanzen, die in demselben System krystallisiren, zusammenstellt, sondern auch solche aus verschiedenen, wobei aber der ganze Habitus der Krystalle sehr nahe gleich war, was natürlich auch einfache Achsenverhältnisse nach sich zog, so z. B. Tetragonale und Rhombische mit dem Achsenverhältniss $a:b:c$, wobei $a:b$ nahe gleich 1 ist, monokline und rhombische mit angenähert gleichen Prismenwinkeln u. s. f. Besonders häufig sind solche Beziehungen zwischen dem rhombischen und monoklinen, dem monoklinen und triklinen Systeme, falls nur kleine Abweichungen in der Stellung der zu einander senkrechten Achsenebenen eintreten. Diese Erscheinungen werden wir unter Morphotropie behandeln.

Beispiele dafür, dass Körper zwar in verschiedenen Systemen krystallisiren, aber mit nahezu gleichen Winkelverhältnissen sind folgende:

Die Bichromate von Kalium und Ammonium (6). Es ist Kaliumbichromat monoklin $a:b:c = 1·0116:1:1·8145$, Ammoniumbichromat triklin $a:b:c = 1·0271:1:1·7665$.

Ferner der monokline Orthoklas und die triklinen Feldspathe, die monoklinen und triklinen Augite.

Es haben z. B. ferner die Prismen von organischen Körpern mit analoger Struktur die Winkel α:

Benzol rhomb. $\alpha = 96\frac{1}{2}°$, Naphtalin monokl. $\alpha = 98° 40'$, Anthracen monokl. $\alpha = 99° 7'$.

Will man aber den Begriff der Isomorphie nicht so weit ausdehnen, so muss man an der Grenze verschiedener Systeme besonders vorsichtig sein. Viele rhomboedrisch krystallisirende Metalle gleichen Würfeln etc.

Man kann das System bei Formen, die an der Grenze zweier stehen, durch die Art der Gestaltsänderung bei der Erwärmung überzeugen und vor allem durch die dabei eventuell auftretende Aenderung der optischen Eigenschaften wie sie regulären Krystallen entsprechen, in solche, die optisch einachsigen zukommen, resp. derer, wie sie optisch einachsige zeigen, in solche von optisch zweiachsigen.

Es können ja reguläre Formen sehr wohl als Uebergangsformen im tetranalen und tetragonale Formen im klinorhombischen und rhombischen System auftreten. Ist z. B. der Ausdehnungscoëfficient bei tetragonalen Krystallen in der Richtung der Nebenachsen grösser als in der der Hauptachse und ist bei einer bestimmten Temperatur der Winkel zwischen den Kanten des Octaeders ein wenig grösser als 109° 28′, so wird er bei einer Erwärmung 109° 28′; ent-

spricht also dem regulären Oktaeder, bei noch höherer Temperatur wird er kleiner als 109° 28′.

Lässt man jede Beschränkung in Bezug auf die Angehörigkeit zu einem Krystallsystem oder Typus fallen, so kann man durch allmählichen Uebergang alle Körper als isomorph ansehen.

Das Zusammenkrystallisiren zweier Salze aus derselben Lösung ist das allerbeste Kriterium für die Isomorphie*) derselben. Nur muss man darauf achten, dass nicht etwa die aus der gemischten Lösung beider Substanzen sich ausscheidenden Krystalle die Substanzen nur mechanisch gemischt enthalten oder gar der eine Körper nur als Mutterlauge von dem anderen umschlossen wird.

Damit ein Zusammenkrystallisiren eintreten kann, darf die Löslichkeit der beiden Körper nicht zu sehr verschieden sein, da sonst aus einer Lösung der schwerer lösliche Körper fast vollkommen ausgeschieden ist, bevor der löslichere auskrystallisiren kann. Ferner ist auch noch zu beachten, dass nur dann gemischte Krystalle auftreten, wenn die Wachsthumsrichtungen der vorhandenen Substanzen dieselben sind.

In den meisten Fallen sind ebenso wie alle anderen physikalischen Eigenschaften auch die Löslichkeitsverhältnisse bei isomorphen Körpern nahezu gleich. Bei der Ausscheidung zweier isomorpher Körper macht sich indess der Unterschied in der Löslichkeit, wenn er auch noch so klein ist, stets dadurch geltend, dass die ersten sich ausscheidenden Krystalle relativ viel des schwerer löslichen, die späteren immer mehr des löslicheren enthalten. Eine durch eine fractionirte Krystallisation bewirkte Trennung zweier isomorpher Körper ist daher nur in den seltensten Fällen ohne sehr grosse Mühe möglich.

Wie wir das Zusammenkrystallisiren zweier gegebener Körper von analoger Zusammensetzung als Kriterium ihres Isomorphismus betrachten, so schliessen wir auch umgekehrt, dass wenn in einem Mischkrystalle zwei Körper *A* und *B* zusammentreten, und zwar etwa in der bekannten Form des Körpers *A* und mit einer *A* analogen Zusammensetzung, in der *B* isolirt nicht bekannt ist, dass dann *B* auch unter geeigneten Umständen die betreffende Form und Zusammensetzung annehmen könnte.

So kennen wir oft nicht das einem Hydrat eines Salzes entsprechende, isomorphe Hydrat eines anderen, wir schliessen aber aus dem Zusammenkrystallisiren der beiden Salze mit dem betreffenden Wassergehalt auf die Existenz des anderen mit demselben Wassergehalt und der entsprechenden Krystallform. Beispiele hierfür sind z. B. Kupfersulfat, das nur mit $5H_2O$ krystallisirt und Eisenvitriol mit $7H_2O$. 1 Mol. Eisenvitriol und weniger als 4 Mol. Kupfervitriol geben Krystalle von der Eisenvitriolform mit $7H_2O$.

Bei mehr Kupfervitriol erhält man Krystalle der Kupfervitriolform. Also müssen $CuSO_4 + 7H_2O$ und $FeSO_4 + 5H_2O$ gleichgestaltet mit den entsprechenden Eisen- und Kupferverbindungen existiren.

Bedingung für das Uebereinanderkrystallisiren [die Bildung von Schicht-

*) Erst in der allerletzten Zeit sind einige aber nur sehr wenige Fälle des Zusammenkrystallisirens nicht isomorpher Substanzen beobachtet worden wie z. B.: Kupferchlorid und Chlorammonium, weiter Chinonhydrodicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester, Dioxychinonparadicarbonsäureester und Chinondihydrocarbonsäureester, Dioxychinonparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester, Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester u. s. f. (hierüber ist zu vergleichen O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. I, pag. 15—26, 49—60. 1887).

krystallen (O. LEHMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 15—26, 49—60. 1887)] ist vor allem, dass, falls beide Substanzen nicht in derselben Flüssigkeit löslich sind, sie doch vollständig von derselben benetzt werden. Ferner darf der hineingebrachte Krystall sich nicht so schnell lösen, dass er vor der Ablagerung des zweiten schon vollständig aufgezehrt ist.

Isomorphe Körper krystallisiren in orientirter Weise übereinander, wie das wohl zuerst an den Alaunen constatirt wurde, dagegen dürfte der Rückschluss, dass wenn von zwei beliebigen Substanzen die eine in der Lösung der anderen fortwächst, beide isomorph sind, kaum gelten.

In vielen Fällen verwachsen 2 Körper, die chemisch gar nichts gemein haben, in bestimmter und zwar stets derselben Weise orientirt zusammen. Beispiele sind:

$(ZrSi)O_2$ Zirkon und $Yt_3P_2O_8$ Xenobim,

Fe_2O_3 Eisenglanz mit TiO_2 Rutil oder mit Fe_3O_4 Magneteisen oder mit FeS_2 Eisenkies.

ARZRUNI (7) hat aus Versuchen von WACKERNAGEL (8), nach denen Alaun auf einem Boracitkrystall, und salpetersaures Blei auf einem Alaunkrystall orientirt aufwachse, geschlossen, dass übereinstimmend krystallisirende, aber nicht isomorphe Krystalle übereinander krystallisiren können. KOPP (3) hat die Versuche wiederholt. Im ersten Falle war der Erfolg ein völlig negativer, so lange man nicht Alaunlösung auf dem Boracitkrystall eintrocknen liess und ihn dann wieder in die Lösung eintauchte. Die dann auf dem Boracit gebildeten Alaunkrystalle waren regellos, nie durch den Boracit orientirt gestellt, wenn auch zufällig einer mit denen des Boracits annähernd parallele Achsen haben konnte.

Alaun und Bleinitratlösung wirken aufeinander ein; die äusseren Schichten des Alauns werden in Bleisulfat verwandelt, und auf diesem krystallisirt selten der Alaun, aber niemals orientirt.

Die isomorphen Körper zeigen ausser der ähnlichen Form und der ähnlichen Zusammensetzung auch noch andere Analogien in dem physikalischen Verhalten.

Ihre Krystalle besitzen meist eine gleiche Spaltbarkeit, die Richtungen der relativen Minima der Cohäsion sind also die gleichen. Dann müssen aber auch die Wärmeleitungsvermögen nahezu übereinstimmen. JANNETAZ hat nämlich gezeigt, dass für gleich spaltende isomorphe Krystalle die Wärmeleitungsachsen, d. h. die Richtungen der relativen Maxima und Minima der Wärmeleitung, sowohl nach Richtung wie nach Längenverhältniss übereinstimmen. Sobald aber die Spaltbarkeit bei isomorphen Körpern eine verschiedene ist, ändert sich auch Lage und Längenverhältniss der Wärmeleitungsachsen.

Ueber die Ausdehnung der isomorphen Körper liegen noch zu wenig Messungen vor, um allgemeine Schlüsse zu gestatten, jedenfalls lassen sie erkennen, dass keine einfachen Beziehungen vorhanden sind. So sind, wenn α_a und α_b bei einachsigen Krystallen die Ausdehnungscoëfficienten parallel der Haupt- und Nebenachse bezeichnen, zu denen bei zweiachsigen noch ein dritter Ausdehnungscoefficient α_c tritt und wenn Λ den cubischen Ausdehnungscoefficient bezeichnet:

	α_a	α_b	Λ
Kalkspath	$0{\cdot}0_3310$	$0{\cdot}0_2263$	0.0_2201
Spatheisenstein	$0{\cdot}0_3540$	$0{\cdot}0_2163$	$0{\cdot}0_2269$

	α_a	α_b	α_c	Λ
Schwerspath	$0{\cdot}0_2143$	$0{\cdot}0_2225$	$0{\cdot}0_2149$	$0{\cdot}0_2519$
Coelestin	$0{\cdot}0_2192$	$0{\cdot}0_2185$	$0{\cdot}0_2149$	$0{\cdot}0_2526$.

Danach haben isomorphe Körper durchaus keine gleiche Ausdehnung, beim

Kalkspath ist $\alpha_a < 0$, bei Spatheisenstein $\alpha_a > 0$, bei Coelestin ist $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$, bei Schwerspath $\alpha_a > \alpha_c > \alpha_b$, in beiden Fällen ist der cubische Ausdehnungscoëfficient der isomorphen Körper nahezu gleich.

Wir ersehen hieraus noch, dass, wenn zwei Substanzen auch bei einer Temperatur genau gleiche Krystallform haben, dies nur bei dieser so sein kann und nicht bei höheren oder tieferen.

Die optischen Eigenschaften isomorpher Körper können beträchtlich von einander abweichen, und selbst in den Fällen, wo bei einer Temperatur Uebereinstimmung in denselben stattfindet, kann diese durch eine relativ kleine Temperaturänderung aufgehoben werden.

Diese Verhältnisse sind besonders von DE SÉNARMONT, TOPSOE und C. CHRISTIANSEN, GRAILICH u. A. verfolgt worden.

Im tetragonalen und hexagonalen System haben im Allgemeinen isomorphe Krystalle auch einen gleichen optischen Charakter. Ausnahmen machen $CuFl_2SiFl_4 + 6H_2O$ das negativ ist, während (Ni, Zn, Co, Mg, Mn)$Fl_2SiFl_4 + 6H_2O$ positiv sind. Calcium- und Strontiumhyposulfat einerseits und Bleihyposulfat andererseits, von denen ersteres negativ, letzteres positiv ist. Die Doppelbrechung ist aber bei allen diesen Verbindungen nicht gross. Gleichen optischen Charakter haben aber z. B. die Sulfate und Selenate mit $6H_2O$ von Nickel und Zink. Die Chlorostanate ($SnCl_4RCl_2 + 6H_2O$, R = Mn, Ni, Co), die Chloroplatinate ($PtCl_4 \cdot RCl_2 + 6H_2O$, R = Mn, Co, Ni, Zn, Cd), das entsprechende Bromoplatinat von WICKEL, die Chloroplatinate ($PtCl_4 \cdot RCl_2 + 12H_2O$, R = Mg, Mn) u. a. m.

Auch bei einzelnen Gruppen rhombischer Krystalle finden sich Regelmässigkeiten. Bezeichnet $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, die Länge der optischen Achsen parallel den Krystallachsen und deutet man durch die Reihenfolge ihre relative Grösse an, die grösste Achse steht voran, so ist in der Gruppe $RSO_4 + 7H_2O$(R = Mg, Ni, Zn, Mg) stets $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{b}$, ebenso ist in der Gruppe RSO_4(R = Ba, Sr, Pb) $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$.

Anders verhält es sich bei folgenden Substanzen $(NH_4)_2SO_4$ $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{c}$. — K_2SO_4 $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{b}$. — K_2CrO_4 $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{b}$. Ferner bei Aragonit ($\mathfrak{c}$, $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$) und Cerruesit ($\mathfrak{b}$, $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{c}$).

Die Beziehungen zwischen den Molekularvolumen isomorpher Körper sind bereits unter Dichte eingehend besprochen worden.

Krystalle aus gemischten Lösungen isomorpher Substanzen. Krystalle, die sich aus gemischten Lösungen abscheiden, nähern sich je nach den Mengen der zusammentretenden Körper den Formen des einen oder anderen reinen Körpers. Meist zeigen sie einfachere Formen, als wenn die Bestandtheile in reinem Zustande auskrystallisiren; dies dürfte daher rühren, dass nur bei Wachsthumsrichtungen, die den beiden Körpern gemeinsam sind, eine vollkommene Ausbildung der Krystalle erfolgen kann. So zeigen Mischungen von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat nur das einfache Rhomboeder und nur selten Combinationsformen, während das Calciumcarbonat selbst bekanntlich einer der formenreichsten Körper ist.

Die Winkel der Mischkrystalle liegen meist, so bei den Carbonaten der Magnesiumreihe etc., zwischen denen der Bestandtheile und sind je nach dem Ueberwiegen des einen grösser oder kleiner, indess lässt sich hier für die Aenderungen der Winkel kein einfaches Gesetz aufstellen, wie die Beobachtungen GROTH's (10) an den Permanganaten und Perchloraten zeigen. Dasselbe folgt aus Messungen von A. ARZRUNI (11) an Coelestinen von verschiedenen Fundorten.

Bei den Chloraten und Permanganaten stellen sich die Werthe folgendermaassen:

	$a:b:c$
$KClO_4$	0·7819:1:0·6396
$K(Cl \cdot Mn)O_4$ mit 0·31 % $KMnO_4$	0·7712:1:0·6299
$K(\frac{11}{12} Cl, \frac{1}{12} Mn)O_4$	0·7797:1:0·6408
$K(\frac{11}{13} Cl, \frac{2}{13} Mn)O_4$	0·7839:1:0·6398
$KMnO_4$	0·7974:1:0·6492

Danach hat bloss die letzte Mischung ein Achsenverhältniss, das zwischen diejenigen der vorigen Verbindungen eingereiht werden kann.

Wie mit dem Gehalt an einem Bestandtheil in einem Gemisch sich die Krystallform ändert, zeigen uns die Messungen von A. ARZRUNI und L. BAERWALD (12) an den rhombischen Eisenarsenkiesen bei einem steigendem Gehalt an Schwefel von 10·051—22·472 %.

Zu beachten ist, dass auch die krystallographischen Achsen und Winkel isomorpher Mischungen sich nicht proportional der Mischung ändern (A. FOCK, Zeitschr. f. Krystallographie 4, pag. 583. 1880; Beibl. 4, pag. 667).

Das Mischungsverhältniss der Substanzen in den Krystallen hängt bei gleicher Zusammensetzung der Lösung wesentlich von der Löslichkeit der Componenten ab. Mischt man z. B. gleiche Moleküle von Magnesiumsulfat und Zinksulfat, so enthalten bei der gleichen Löslichkeit der Körper auch die Krystalle gleiche Aequivalente. Dagegen herrscht bei den Krystallen, die gewonnen sind aus gemischten Lösungen von Kupfersulfat und Mangansulfat, Bariumnitrat und Bleinitrat, Thonerde und Chromalaun stets das erste Salz vor, da dieses das schwerer lösliche ist.

Lässt man gemischte Lösungen isodimorpher Körper krystallisiren, so tritt je nach dem Mischungsverhältniss die eine oder die andere Form auf, und zwar sind die Mischkrystalle einer der beiden Formen an ganz bestimmte Mischungsverhältnisse gebunden.

Hat man etwa zwei Körper *A* und *B*, die je in den Formen α_1 und α_2, β_1 und β_2 krystallisiren, von denen α_1 und β_1, α_2 und β_2 isomorph sind, so kommt es oft vor, dass unter gleichen bestimmten Verhältnissen α_1 und β_2 oder β_1 und α_2 stabil sind. In den Mischkrystallen wird dann, wenn etwa α_1 und β_2 stabil sind, bis zu einem bestimmten Gehalt an *A* die Form α_1, bis zu einem bestimmten Gehalt von *B* die Form β angenommen. Man sagt, der Körper *A* oder *B* übt eine morphogenetische Wirkung aus.

Mischkrystalle von Magnesiumsulfat und Eisensulfat haben die rhombische Form des Bittersalzes mit $7H_2O$, wenn sie mehr als drei Atome Magnesium auf ein Atom Eisen enthalten, sonst diejenige des Eisenvitriols mit $7H_2O$. Kupfersulfat und Eisensulfat gemischt treten in der triklinen Form des Kupfervitriols mit $5H_2O$ auf, wenn mindestens 20 Atome Kupfer auf 1 Atom Eisen kommnn, sonst in der monoklinen des Eisenvitriols mit $7H_2O$. Aehnlich verhält es sich bei Mischungen von Kupfersulfat mit Magnesiumsulfat oder Zinksulfat.

Man kann dies Verhalten oft benutzen, um eine Isodimorphie in Fällen nachzuweisen, wo zwei Körper, von denen man nach ihrer chemischen Zusammensetzung Isomorphie voraussetzen sollte, diese nicht zeigen. Ein Zusammenkrystallisiren zeigt, dass die rhombischen Krystalle in beiden Formen auftreten können.

So liefern das tetragonale $BeSO_4 + 4H_2O$ und das rhombische $BeSeO + 4H_2O$ Mischkrystalle, die tetragonal sind, wenn auf 1 Atom Se mehr als

7·33 Atome S kommen; dagegen rhombische, wenn auf 1 Atom Se vier und weniger Atome S enthalten sind. Zwischen diesen beiden Grenzen entsteht keine krystallinische Mischung der Substanzen.

Gemische von $PbMoO_4$ und $PbCrO_4$, die bis zu 58§ $PbMoO_4$ enthalten, nehmen die tetragonale Form, solche mit 27§ $PbMoO_4$ die monokline Form an. (K. SCHULTZE. LIEB. Ann. 125, pag. 49, 1863).

Isomorphe Körper können oft selbst, wenn die Mengenverhältnisse, in denen sie sich in der Lösung befinden noch so stark wechseln, nicht in beliebigen Mengenverhältnissen mit einander auskrystallisiren. Es scheiden sich, sobald in der Lösung ein bestimmtes Mengenverhältniss erreicht ist, Krystalle mit einem Maximalgehalt an dem einen Bestandtheil aus und reine ungemischte Krystalle.

G. WYROUBOFF fand, dass von $NaCrO_4$ und K_2CrO_4 sich keine Mischkrystalle erhalten lassen, die mehr als 25§ Na_2CrO_4 enthalten.

Häufig bilden die Mengenverhältnisse von den sich ausscheidenden Mischkrystallen nicht continuirliche Reihen, sondern entstehen je nach den Umständen nur bestimmte Glieder solcher Reihen. Die Zahlenverhältnisse, welche die Anzahl der von beiden Substanzen zusammentretenden Moleküle darstellt, sind aber zu complicirt, als dass man Molekülverbindungen annehmen könnte.

Beispiele hierfür bieten die Vitriole (RAMMELSBERG).

Mischkrystalle aus isomorphen Körpern mit nicht übereinstimmenden optischen Eigenschaften zeigen ein optisches Verhalten, das von demjenigen der beiden Componenten abweicht. Ein Beispiel hierfür ist die Lage der optischen Achsenebene bei den Kalium-, Natrium- und Ammonium-Tartraten.

a) Natrium-Tartrate:	Optische Achsenebene.	1. Mittellinie	2. Mittellinie.
$KNaH_4C_4O_6 + 4H_2O$	(010)	Achse *a*	Achse *c*
$NH_4NaH_4C_4O_6 + 4H_2O$	(100)	Achse *c*	Achse *b*.

Geht man vom Kaliumsalz aus und setzt das Ammoniumsalz in steigender Menge zu, so ändern sich die optischen Eigenschaften folgendermaassen: Der stumpfe Achsenwinkel des Kaliumsalzes wird immer kleiner und zwar ist für das rothe Licht die Abnahme schneller als für das violette. Bei einem bestimmten Gehalt fallen die rothen Achsen zusammen, die violetten divergiren noch, liegen aber in der Ebene 010, dann fangen die rothen an in 100 zu divergiren; die violetten rücken zusammen, um dann auch in 100 auseinander zu gehen, dabei kann dann der Krystall nach einander für die verschiedenen Farben optisch einachsig werden und für die anderen gekreuzte Achsenebenen zeigen.

Analoge Erscheinungen treten bei Gemischen der Sulfate von Kalium und Ammonium und von Kalium-Chromat und Sulfat auf.

Für die Abhängigkeit der Isomorphie zusammengesetzter Körper von der Isomorphie der Körper, die sie zusammensetzen, hat sich Folgendes ergeben: zwei isomorphe Körper a und a_1 geben mit isomorphen Körpern b und b_1 oder mit demselben Körper c meist isomorphe Verbindungen. Ein Beispiel hierfür liefern die Körper der Spinellgruppe, dunkles und lichtes Rothgiltigerz u. a. m.

Man macht häufig bei ähnlich constituirten Verbindungen umgekehrt den Schluss, dass wenn: $A + B$ isomorph $A_1 + B_1$ und A isomorph A_1 B auch isomorph B_1 ist, dann nennt man A und A_1, sowie B und B_1 isomorphe Bestandtheile, was indess nicht richtig ist. Trotzdem spricht man von isomorphen Elementen als solchen, welche, ohne selber gleiche bekannte Krystallform zu haben, sich als entsprechende Bestandtheile in wirklich isomorphen Körpern ersetzen können. Ausgeschlossen ist auch nicht, dass die betreffenden Elemente selbst

dimorph und dadurch unter einander isomorph wären, z. B. wegen Isomorphie von $NiSO_4 7H_2O$, $MgSO_4 7H_2O$, $ZnSO_4 7H_2O$ nimmt man NiO, MgO und ZnO als isomorphe Bestandtheile an, was nicht richtig ist. MgO und NiO sind regulär, ZnO hexagonal (vielleicht lässt sich ZnO noch regulär darstellen).

Die an den Elementen im Folgenden mitzutheilenden Beziehungen zeigen, dass durchaus nicht stets Elemente gleicher Valenz als isomorph zu betrachten sind, sondern z. B. auch zwei- und einwerthige, so Chlor und Mangan in den Gruppen MnO_4 und ClO_4, dreiwerthige und vierwerthige wie Bor und Kohlenstoff.

In den meisten Fällen tritt indess bei der isomorphen Vertretung ein univalentes Element an Stelle eines univalenten, oder ein n-valentes an Stelle eines n-Valenten.

Eine gewisse Analogie mit den gewöhnlich eintretenden Vertretungen lässt sich indess nicht verkennen, fast in allen solchen Fällen, wo eine gleiche Zahl univalenter Atome eines Elementes eine gleiche Zahl bi-valenter eines andern isomorph vertreten, sind die Molekularvolumina *v* der Verbindungen gleich.

Hierher gehörige Beispiele sind:

Cu_2S und CuAgS, Kupferglanz und Silberkupferglanz. Auch hier ist eine grössere Gleichheit der Molekularvolumina nicht zu verkennen.

	v
Cu_2S	27·8
CuAgS	32·5

Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat (14).

	v
$KClO_4$	54·6
$KMnO_4$	58·3

Specielles.

Diejenigen Elemente oder die diesen sich analog verhaltenden Atomgruppen, welche sich gegenseitig so in Verbindungen vertreten können, dass die letzteren isomorph sind, fasst man in sogen. isomorphen Reihen zusammen. Oft ist indess die Vertretung nicht in allen analog zusammengesetzten Verbindungen eine isomorphe, sondern nur in einzelnen.

Wir wollen im Folgenden die Reihen aufführen und etwas näher besprechen.

I. Die Chlorreihe.

Dieselbe enthält ein- oder dreiwerthige elektronegative Atome oder Atomgruppen. Sie wurde zuerst von BERZELIUS 1823 aufgestellt.

Zu ihr gehören zunächst Fluor, Chlor, Brom, Jod und zwar hauptsächlich in folgenden Verbindungen (*R'* bedeutet stets Fl, Cl, J, Br, in einzelnen Fällen sind freilich nicht alle Combinationen untersucht, fast stets aber die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen). Es sind isomorph:

Die Chloride, Bromide und Jodide von fast allen Metallen, sei es, dass sie wasserfrei oder wasserhaltig sind.

Die Verbindungen von der Form $R_2PtR_6' + xH_2O$ mit und ohne Wassergehalt, wobei oft an Stelle von R_2 auch ein zweiwerthiges Element tritt; es kann auch statt R'(NO) stehen.

Verbindungen von der Formel $R_2SnR_4' + xH_2O$.

Verbindungen von der Formel $NH_4BiR_4' + H_2O$.

Verbindungen von der Formel $2KAuR_4' + 5H_2O$.

Verbindungen von der Formel $2Am_2BiR_5' + 5H_2O$.

Ammoniakverbindungen, wie $PdR_2'2NH_3$, $CdR_2'2NH_3$, $PtR_2'4NH_3$, $NiR_2'6NH_3$.

Die Apatite und Wagnerite, d. h. Doppelverbindungen von Magnesiumphosphat resp. Calciumphosphat mit Magnesium- resp. Calciumfluorid oder Chlorid.

Die chlorsauren, bromsauren und jodsauren, sowie die überchlor-, überjod- und überbromsauren Salze.

Ferner sind sehr viele organische Chlor-, Brom- und Jodverbindungen resp. Substitutions-

verbindungen isomorph, ausserdem die Verbindungen Tetramethylammoniumchlorid, Ammoniumjodid, Trimethylammoniumchlorid, -bromid und -jodid u. s. f.

Die Verbindungen $Fe(NH_4)_4Cy_6 2NH_4R' + 3H_2O$.

Die Verbindungen $3ME_4R$, $2BiR_3$ wo $E = (C_2H_5)$, $M = N, P, As, Sb$, $R = Cl, Br, J$.

Dem Chlor, Fluor, Brom und Jod reihen sich noch an:

a) Das Cyan in den regulären Haloidsalzen, wie Cyankalium etc.

b) Der Wasserstoff, in dem die successive Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor in manchen Fällen isomorphe Verbindungen erzeugt.

c) Das Mangan. Es sind untereinander isomorph die überchlorsauren und übermangansauren Salze, so $KClO_4$, KJO_4, $KMnO_4$, NH_4ClO_4, NH_4MnO_4.

d) Die Nitrogruppe NO_2 ist in einigen organischen Verbindungen isomorph dem Wasserstoff.

f) Aus der Isomorphie zwischen fluoroxywolframsauren Salzen und Fluorzinndoppelsalzen schliesst MARIGNAC, dass vielleicht auch der Sauerstoff in einzelnen Fällen hierher gehört.

II. Die Phosphorarsenik-Reihe.

Sie enthält tri- und pentavalente electronegative Stoffe und wurde 1821 von MITSCHERLICH aufgestellt.

Zu ihr gehören zunächst: Arsen, Phosphor, Antimon, Wismuth. Sie zerfällt in 2 Gruppen, die Arsen-Antimon und die Arsen-Phosphorgruppe.

Isomorph sind:

Arsen, Antimon und Wismuth selbst.

Die Oxyde und Sulfide dieser Elemente.

Die Antimon- und Arsenverbindungen der verschiedenen Metalle; ferner die Antimon- und Wismuthverbindungen anderer; so sind isomorph:

Ni_2As_2 und Ni_2Sb_2. — Ag_3AsS_3 und Ag_3SbS_3. — $Cu_2Sb_2S_4$ und Cu_2BiS_4. — $Cu_2Pb_2Sb_2S_6$ und $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$ u. a. m., diese kommen meist in der Natur vor.

Phosphor und Arsen vertreten sich isomorph in den verschiedenen Säuren dieser Elemente, so sind, wenn R As und P bedeutet, isomorph die Verbindungen mit den Formeln:

$(NH_4)_2HRO_4$ — KH_2RO_4 — $NaH_2RO_4 + H_2O$ — $Na(NH_4)HRO_4 + nH_2O$ (wo $n = 4$ und 7 ist) — $Na_2HRO_4 + 12H_2O$ — $Fe_3R_2O_8 + 8H_2O$ u. a. m.

Die Verbindungen aus der Apatitgruppe $3R_3'R_2O_8 + R'Cl_2$ (wo R' Ca, Mg und ähnliche Elemente bedeutet).

Die Verbindungen aus der Gruppe $R_3'R_2O_8 + R'Cl_2$, wo R' Ca und Mg sein kann.

Die organischen Verbindungen wie $P(C_2H_5)_4J$ und $Sb(CH_3)_4J$ u. a. m.

Zu diesen Elementen kommt noch das Vanadium in der Pyromorphitgruppe. Es sind isomorph $3Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$, $3Pb_3As_2O_8 + PbCl_2$, $3Pb_3Va_2O_8 + PbCl_2$.

Ferner reiht sich an der Stickstoff, aber nur in einigen wenigen organischen Ammoniakverbindungen, wie in $2N(C_2H_5)_4ClPtCl_4$, $2P(C_2H_5)_4ClPtCl_4$ und $2As(C_2H_5)_4ClPtCl_4$, die alle regulär sind; in den meisten solchen Verbindungen findet sich aber keine Isomorphie.

Vielleicht gehört hierher auch noch Tantal und Niob.

III. Die Schwefelreihe.

Sie umfasst: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chrom, Mangan, Molybdän und Wolfram.

Direkte Verbindungen von Gliedern dieser Reihe mit elektropositiven Stoffen sind isomorph bei Sauerstoff, Schwefel, Selen und in einem Fall bei Tellur. Bei den Verbindungen, wo sich zunächst die obigen Elemente mit Sauerstoff verbinden und dann mit anderen Elementen zusammentreten, kann man folgende zwei Unterabtheilungen machen:

1. Schwefel, Selen, Tellur, Mangan und Chrom.

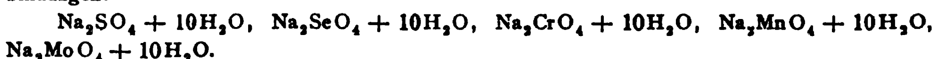
2. Chrom, Molybdän und Wolfram.

Schwefel und Selen sind selbst isomorph, wie RAMMELSBERG (15) nachwies. Sauerstoff und Schwefel ersetzen sich isomorph bei vielen Oxyden und Sulfiden, sowohl regulären wie MnO und MnS, als auch hexagonalen, wie ZnO und ZnS (Wurtzit), als auch rhombischen, wie As_2O_3 und As_2S_3.

Die isomorphen Vertretungen des Schwefels durch Tellur zeigen sich bei PbS, $PbSe$ und $PbTe$.

Die Isomorphie von Chrom, Wolfram und Molybdän in einfachen Verbindungen zeigt sich bei CrO_3, MoO_3, WoO_3.

Die Isomorphie einer grossen Anzahl der obigen Substanzen zeigt sich bei folgenden Verbindungen:


$Na_2SO_4 + 10H_2O$, $Na_2SeO_4 + 10H_2O$, $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, $Na_2MnO_4 + 10H_2O$, $Na_2MoO_4 + 10H_2O$.

Die Isomorphie einzelner Glieder der obigen Reihe findet sich in unzähligen Fällen bei Salzen der sich aus ihnen ableitenden Säuren.

Selenate, Sulfate und Chromate sind isomorph, ebenso die sauren Sulfate und Selenate (so die des Chinins, HJORTDAHL, Zeitschr. f. Krystallogr. 3, pag. 302. 1879; Beibl. 3, pag. 677), die Manganate, die Sulfate etc., ferner sind die Wolframate und Molybdänate untereinander isomorph. Molybdän und Wolfram vertreten sich isomorph in gewissen Oxyfluoriden, wie $KWoO_2Fl_3 + H_2O$ und $KMoO_2Fl_3 + H_2O$.

Vielleicht schliesst sich dem Mangan auch noch das Eisen in seinen eisensauren Salzen an.

IV. Die Zinn-Platinreihe.

Sie umfasst: Silicium, Zinn, Titan, Zirkonium, Thorium (?), Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium, Mangan.

Diese Reihe zerfällt in zwei Gruppen.

1. Die dem Silicium nahestehenden: Silicium, Zinn, Titan, Zirkon, Thorium (?).

2. Die dem Platin sich anreihenden: Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium, Mangan.

Eine isomorphe Vertretung fast aller der obigen Elemente durcheinander zeigt sich bei den Verbindungen:

$(NH_4)_2RCl_6$, wo $R = Sn$, Ti, Ru, Pd, Pt, Ir, Os ist, ergänzend tritt dazu die Isomorphie zwischen $(NH_4)_2TiFl_6$ und $(NH_4)_2SiFl_6$ und diejenige von $ZnRFl_6 + H_2O$, wo $R = Zr$, Si, Ti, Sn, die Ersetzung der sich an das Silicium anschliessenden Glieder durch dieses selbst findet sich hauptsächlich bei Doppelfluoriden derselben mit oder ohne Wassergehalt; doch finden sich auch viele isomorphe Doppelchloride und Doppelbromide.

Von Sauerstoffverbindungen sind folgende isomorphe Gruppen bekannt, durch die auch Mangan und Thorium den obigen Elementen angereiht werden:

TiO_2 (Rutil), ($\frac{3}{5}$ Si, $\frac{2}{5}$ Zr)O_2 Auerbachit, ($\frac{1}{2}$ Si, $\frac{1}{2}$ Zr)O_2 Zirkon. — ZrO_2, SnO_2 (Zinnstein), ThO_2, RuO_2. — TiO_2 (Brookit), SnO_2 (Zinnsäure), TaO_2, MnO_2 als Polianit. — $MnOMnO_2$ und MnO($\frac{2}{3}$ Mn, $\frac{1}{3}$ Si)O_2 (Braunit). — Zinnoxyd und Titanoxyd sind isotrimorph in den Formen der Anatas, Brookit und Rutil.

An das Silicium reiht sich noch der Kohlenstoff und das Bor an als Elemente.

V. Die Aluminiumreihe.

Beryllium, Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen (Titan), Rhodium und Iridium.

Sie zerfällt wahrscheinlich in zwei Gruppen, die eigentliche Aluminiumgruppe und Rhodium-Iridium in ihren sechsatomigen Verbindungen.

Die erste Beobachtung über Isomorphie rührt von MITSCHERLICH an Korund und Eisenglanz her.

Die Isomorphie zwischen Be, Al, Cr, Fe und Ti zeigen folgende Verbindungen:


Be_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, $FeTiO_3$.

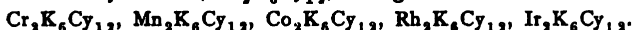
Die Zugehörigkeit von Cr und Mn, die von Eisen und Aluminium, Al_2Fl_6 und Fe_2Fl_6, die Verbindungen $Al_2H_2O_4$, $Mn_2H_2O_4$ und $Fe_2H_2O_4$ einerseits, von $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ andererseits; bei letzteren kann das Zink durch Mangan ersetzt sein.

Eine Isomorphie zwischen den meisten Gliedern der eigentlichen Aluminiumreihe zeigen die Alaune, die Salze von der Formel $RR'(Cr_2O_4)_3 + 3H_2O$, wo $R = K$, NH_4, $R' = Al$, Cr, Fe ist, sowie die entsprechenden Natriumsalze mit $4\frac{1}{2}H_2O$.

Eigenthümlich ist, dass die Oxydhydrate von Mangan, Eisen, Aluminium und Chrom auch als Colloide auftreten können.

Die Isomorphie von Rhodium und Iridium zeigen die Salze der Formel $Rh_2(NH_4)_6Cl_{12} + 3H_2O$ und $Ir_2(NH_4)_6Cl_{12} + 3H_2O$, sowie die analogen Kaliumsalze mit $6H_2O$, und Natriumsalze mit $24H_2O$.

Der Anschluss von Rhodium und Iridium an die andern Elemente geschieht durch Salze, die dem Ferridcyankalium, $Fe_2K_6Cy_{12}$, analog sind:


$Cr_2K_6Cy_{12}$, $Mn_2K_6Cy_{12}$, $Co_2K_6Cy_{12}$, $Rh_2K_6Cy_{12}$, $Ir_2K_6Cy_{12}$.

VI. Die Kaliumnatriumreihe.

Zu dieser Reihe, die in zwei Gruppen zerfällt, gehören:

1. Kaliumgruppe: Ammonium, Stickoxyd (NO), Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium.

2. Natriumgruppe: Lithium, Natrium, Silber und Kupfer.

Wasserstoff scheint sich beiden Gruppen anzuschliessen. Die Isomorphie fast aller Glieder der Reihe untereinander, mit Ausnahme von H und NO, ergiebt sich aus den Haloidsalzen, besonders den Chlorverbindungen. Als isomorph beobachtet sind RCl, wo R = Li, NH_4, Na, K, Rb, Ag, Cs, Tl und Cu (im Cu_2Cl_2), (Chlorthallium findet sich z. B. in Carnallit und Sylvin).

Isomorph sind ferner sehr viele Sauerstoffsalze der Alkaligruppe, so die Nitrate $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 (dimorph), $(Ag_2Na)NO_3$, $RbNO_3$, $CsNO_3$. — NH_4NO_3, KNO_3, $AgNO_3$, $TlNO_3$, ferner die Sulfate, Chlorate, Selenate, Chromate, Pyrochromate, Molybdate, Phosphate, Hyposulfate, Oxalate und saure Oxalate, Mellithate, Tartrate, die Doppelsulfate mit den Sulfaten der Magnesiumreihe. Hierbei hat sehr oft das Na-Salz eine andere Form als die übrigen Glieder. Isomorph ist es mit den andern Elementen in den Alaunen und Feldspathen. Mit dem Lithium in den Sulfaten und den Hyposulfaten.

Die Isomorphie von Wasserstoff und Kalium, Ammonium etc. ergiebt sich daraus, dass die sauren und nicht sauren Sulfate gleiche Form besitzen, so $(NH_4)HSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ etc.

Natrium und Silber sind isomorph in den regulären Chloriden, den rhombischen Sulfaten und Selenaten, in den Alaunen. Dagegen ist Jodsilber tetragonal, Jodnatrium regulär, Natriumnitrat rhomboedrisch, Silbernitrat rhombisch.

Hieran schliesst sich noch das Gold. Silber und Gold als Elemente sind an sich regulär und können in beliebigen Mischungsverhältnissen zusammen krystallisiren. Ferner das Calcium. $CaCO_3$ und $NaNO_3$ sind isomorph (s. oben).

Als isomorpher Stellvertreter tritt NO auf in Verbindungen, wie:

$SnCl_4 2NH_4Cl$, $SnCl_4 2NOCl$, $SnCl_4 2KCl$, $PtCl_4 2NH_4Cl$, $PtCl_4 2NOCl$, $PtCl_4 2KCl$ u. a. m.

VII. Die Calcium-Magnesiumreihe.

Diese zerfällt zunächst in drei Gruppen, an die sich einige andere Elemente anschliessen, von denen bis jetzt freilich nur eine kleine Anzahl von isomorphen Vertretungen bekannt ist.

1. Magnesium-Nickelgruppe; sie umfasst Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Beryllium, hierbei stehen sich die magnetischen Elemente wieder besonders nahe. [Die ersten Isomorphien in dieser Gruppe wies MITSCHERLICH an den Doppelsalzen $MSO_4R_2SO_4 + 6H_2O$ (R = K oder NH_4) nach.]

2. Calcium-Bleigruppe; sie umfasst: Calcium, Strontium, Barium, Blei und Quecksilber.

3. Didym-Lanthangruppe mit Cer, Lanthan, Didym, Yttrium nach der alten Bezeichnung, hier reihen sich gewiss auch eine grosse Anzahl der Elemente ein, welche aus dem Didym abgeschieden wurden.

Die Isomorphie fast aller in den Gruppen 1 und 2 enthaltenen Elemente zeigt sich bei den rhombischen und hexagonalen Carbonaten.

Hexagonal (rhomboedrisch) isomorph sind: RCO_3, wo R = Mg, Ca, Mn, Fe, Zn, (Ca, Sr) (Ca, Ba), Co, Ni, ($\frac{32}{33}$ Ca, $\frac{1}{33}$ Pb). —

Rhombisch isomorph sind RCO_3, wo R = Mg, Ca, (Mn, Mg, Ca), Sr, ($\frac{1}{2}$ Ba, $\frac{1}{2}$ Ca), Ba, ($\frac{6}{7}$ Pb, $\frac{1}{7}$ Zn), Pb.

Die Isomorphie in den einzelnen Gruppen ergiebt sich aus fast allen ihren Verbindungen, sei es den Oxyden, den Salzen oder Doppelsalzen; so ist z. B. für die erste Gruppe isomorph:

RO, wo R = Mg, Mn, Ni, Cd.

RS, wo R = Zn, Cd, Ni, Hg.

RS_2, wo R = Mn, Fe.

Isomorph sind die Sulfate mit $7H_2O$ von Mg, Ni, Zn und solche, die Mischungen eines oder mehrerer der drei ersten (Mn, Fe, Co und Zn, Mg, Ni) mit einem oder mehreren der drei letzten Elemente enthalten. Sulfate mit $5H_2O$. Die Doppelsulfate mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfat etc.

Cadmium und Zink sind auch in Salzen mit organischen Säuren, so in denen der Aethylschwefelsäure, isomorph (16).

In der zweiten Gruppe sind z. B. isomorph: RO, wo R = Ca, Sr, Ba.

$RCl_2 + 6H_2O$, wo R = Ca, Sr, Ba ist, sehr viele Doppelchloride und Doppelfluoride dieser Elemente mit anderen, die oben schon angeführten Carbonate, die Hyposulfate $RS_2O_6 + 4H_2O$, wo R = Ca, Sr (Sr, Pb), Pb, die Sulfate RSO_4, wo R = Ca, Sr, Ba, Pb, die Wolframate $RWoO_4$, wo R = Mg, Ba, Zn, Cd, Sr, Ca, Pb ist; die Nitrate RN_2O_6 (R = Sr, Ba, Pb), die Chlorate und Bromate, die zur Apatitfamilie gehörigen Mineralien (Apatit, Pyromorphit), die ameisensauren Salze von Ca, Ba, Pb u. a. m., die essigsauren Salze derselben etc.

Isomorph mit dem Apatit sind auch Verbindungen, in denen $CaCl_2$ durch $CaBr_2$ ersetzt ist, und die künstlich von A. DITHE hergestellt sind, wie



$3(Ca_3P_2O_8)CaBr_2$, $3(Ca_3V_2O_8)CaBr_2$ u. a. m.

Die Isomorphie von Cer, Lanthan, Didym und Yttrium ergiebt sich z. B. aus folgenden Verbindungen:

$RCl_3 3HgCl + 8H_2O$ (R = La und Di) — $3RSO_4 + 8H_2O$ (R = Y und Di) — $RSO_4 + 3H_2O$ (R = La und Ce), $RBr_2O_6 + 6H_2O$ (R = La und Di) — $R_3P_2O_8$ (R = Y und Ce), sowie eine Reihe von Doppelverbindungen.

Die Brücke zu den beiden andern Gruppen wird gebildet durch die folgenden Körper:

$3RSO_4 + 8H_2O$ (R = Y, Di, Ce) — $RCl_2 + 4H_2O$ (R = Mn, Fe, Di) — LaO, CuO, HgO, PbO, — Didymmolybdat und Bleimolybdat, Didymwolframat und Bleiwolframat (A. COSSA, Compt. rend. 98, pag. 990. 1884; Beibl. 8, pag. 615).

An die VII. Reihe schliessen sich noch an:

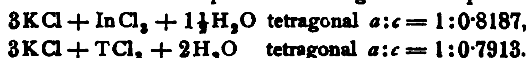
Platin, Palladium, Osmium, Ruthenium, Zinn, Uran.

Es ist isomorph:

$NiCy_2$, $2KCy + H_2O$, $PdCy_2 2KCy + H_2O$, — $NiCy_2 SrCy_2 + 3H_2O$, $NiCy_2 BaCy_2 + 3H_2O$, $PdCy_2 BaCy_2 + 3H_2O$, $PdCy_2 BaCy_2 + 3H_2O$. — $FeCy_2 4KCy + 3H_2O$, $OsCy_2 4KCy + 3H_2O$, $RuCy_2 4KCy + 3H_2O$, — MgO, MnO, NiO, CdO, SnO, UO. —

Nach MARIGNAC (17) vertreten sich in gewissen Doppelfluoraten die Gruppen $\overset{IV}{R}Fl_4$, $\overset{V}{R}OFl_3$ und $\overset{VI}{R}O_2Fl_2$ isomorph, wo $\overset{IV}{R}$ = Ti und Sn, $\overset{V}{R}$ = Nb, $\overset{VI}{R}$ = WO ist, so z. B. in K_2TiFl_6, H_2O, K_2NbOFl_5, H_2O, $K_2WO_2Fl_4, H_2O$, $CuTiFl_6, 4H_2O$, $CuNbOFl_5, 4H_2O$, $CuWO_2Fl_4, 4H_2O$, obgleich weder Ti, Nb, W einander, noch O Fl isomorph vertritt, sondern im Gegentheil 2Fl als O entsprechend sich zeigt (18).

Ein eigenthümlicher Fall von Isomorphie ist bei folgenden Körpern vorhanden (19):



$3KCl + InCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ tetragonal $a:c = 1:0·8187$,

$3KCl + TCl_3 + 2H_2O$ tetragonal $a:c = 1:0·7913$.

Die sämmtlichen Verbindungen $3MFl \cdot R(OFl)_4$, wo R = Nb, Si, Zr, Ti, U sein kann, sind einander in den Formen sehr ähnlich, aber theils quadratisch, theils regulär. H. BAKER will alle diese als isomorph auffassen.

Beide Salze krystallisiren auch zusammen, ihre Formen sind gleiche, aber in der chemischen Constitution unterscheiden sie sich um $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser.

Ueber die Isomorphie organischer Verbindungen wissen wir noch relativ sehr wenig.

Die am häufigsten beobachteten Fälle von Isomorphie finden sich bei Doppelsalzen, die einerseits Verbindungen von organischen Basen enthalten.

Die Alaune der Amine (Methyl-, Trimethyl-, Aethyl- und Amylamin) sind alle isomorph dem gewöhnlichen Alaun (20).

Eigenthümlich ist es, dass die Salze der nahestehenden Amine der Methylreihe nicht geneigt sind, zusammen in isomorphen Mischungen auszukrystallisiren, so krystallisiren z. B. nicht zusammen aus die Pikrate der drei Aethylaminbasen, Methylaminzinnchlorid und die entsprechende Di- und Trimethylaminverbindung.

Isomorph und regulär sind ferner die Platindoppelsalze des Tetramethyliums und Trimethyläthyliums, während wieder unter einander isomorph aber quadratisch sind die Platinsalze von Dimethyldiäthylium, Methyltriäthylium und Tetraäthylium.

Aniline und die secundären Aniline bilden isomorphe, zusammen krystallisirende Salze (21). Dies ist z. B. der Fall bei:

$C_6H_5NH_2CdBr_3$, $C_6H_5NH_2CH_3CdBr_3$, $C_6H_5NH_2C_2H_5CdBr_3$ einerseits, und andererseits $(C_6H_5CH_3NH_2)_2H_2SnBr_6$ und $(C_6H_5C_2H_5NH_2)_2H_2SnBr_6$.

In manchen Fällen sind die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsprodukte isomorph, so die monoklinen Bichlor- und Bibrombenzole, ferner die folgenden monoklinen Verbindungen mit den Achsenverhältnissen *a*:*b*:*c*:

Dibromnitrophenol 0·5151:1:0·5912, Bromjodnitrophenol 0·5190:1:0·5871,

ebenso Metabromnitrobenzol und Metachlornitrobenzol, Nitrometabromnitrobenzol und Nitrometachlornitrobenzol.

Ferner gehören hierher die Substitutionsprodukte des von HINTZE untersuchten Naphtalintetrabromids und Naphtalintetrachlorids, wie die unter I. und II. zusammengefassten Verbindungen zeigen. Es ist:

			a:*b*:*c*	8	*p*:*p*
I.	1.	$C_{10}H_6Cl_2$,	Cl_4 = 0·7521:1:1·2310	115° 40·9′	(110° 44·3′)
	2.	$C_{10}H_6Br_2$,	Cl_4 = 0·7521:1:1·2350	115° 40·9′	(110° 44·3′)
	3.	$C_{10}H_6Cl_2$,	Br_4 = 0·7913:1:1·2334	114° 51·3′	(108° 34·7′)
	4.	$C_{10}H_6ClBr$,	Br_4 = 0·8073:1:1·2425	114° 17·5′	(108° 18 3′)
II.	1.	$C_{10}H_5Br_3$,	Br_4 = 0·7380:1:1·0276	108° 24·9′	110°
	2.	$C_{10}H_5Br_2Cl$,	Br_4 = 0·7165:1:1·0173	100° 25·2′	111°

Offenbar kann diese Isomorphie benutzt werden, um zu untersuchen, ob eine Chlor- und eine Bromverbindung gleiche Constitution besitzen, da, so weit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, Isomere stets verschiedene Krystallform zeigen.

Isomorph sind z. B. auch:

Chloracetophenon, rhombisch, *a*:*b*:*c* = 0·9957:1:0·2135,
Bromacetophenon, rhombisch, *a*:*b*:*c* = 0·9764:1:0·2159.

Von diesen Verbindungen existiren auch allotrope Formen (P. A. ENGEL, Beibl. 7, pag. 560).

Auch die Chlorderivate des Hydrochinons und Chinons sind isomorph. So ist:

α-Dichlorchinon,	monoklin,	*a*:*b*:*c* = 1·0920:1:1·8354,	β = 89° 11′,
Chlorbromchinon,	monoklin,	*a*:*b*:*c* = 1·1116:1:1·8430,	β = 87° 4′,
Tetrachlorhydrochinon,	monoklin,	*a*:*b*:*c* = 3·0090:1:2·5840,	β = 76° 34′,
Trichlorbromhydrochinon,	monoklin,	*a*:*b*:*c* = 2·9152:1:2·6709,	β = 77° 40′.

Nicht immer ist die Jodverbindung den Chlor- und Bromverbindungen isomorph, so ist das Nitrojodbenzol monoklin, die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen rhombisch. GROTH (22) meint, das Nitrojodbenzol wäre wohl dimorph, da die Gestalt der monoklinen Form sich der rhombischen sehr nähert.

In einzelnen Fällen ist, und selbst wenn sehr complicirte Gruppen als Radicale auftreten, Isomorphie vorhanden, so bei einigen der Verbindungen des Zinns mit Alkohol-Radicalen (23). Es ist

	Rhombisch		Rhombisch
Zinndimethylchlorür	0·8341:1:0·9407,	Zinndimethylformiat	0·7287:1:0·4784,
Zinndiäthylchlorür	0·8386:1:0·9432,	Calciumdimethylformiat	0·7599:1:0·4671,
Bleichlorid	0·8408:1:0·9990,	Bariumdimethylformiat	0·7650:1:2(0·4319),
		Bleidimethylformiat	0·7417:1:2(0·4219).

Dagegen ist

Zinndimethylsulfat,	monoklin,	1·3213:1:1·6630,
Baryumsulfat,	rhombisch,	1·3127:1:½(1·6352),
Bleisulfat,	rhombisch,	1·2915:1:½(1·5728).

Hier haben wir andere Krystallsysteme, aber die Achsenverhältnisse stehen doch noch in gewissen Beziehungen.

In anderen Fällen sind die Formen ganz verschieden, so dass in diesem Gebiete noch nicht mit Sicherheit Gesetzmässigkeit aufgestellt werden konnte.

Nachdem wir bisher die einfachste Beziehung zwischen Krystallform und Zusammensetzung untersucht haben, d. h. den Fall, wo erstere bei wechselnder letzterer constant bleibt, wollen wir jetzt die Thatsachen und Beziehungen zusammenstellen, die sich für den Fall ergeben haben, dass beide wechseln.

1. Elemente.

Für die Elemente zeigt sich eine gewisse Abhängigkeit der Krystallform von dem Atomgewicht. Es sollen nach LOTHAR MEYER die in und nahe dem Maximum oder im und am Minimum der Volumcurve stehenden, dehnbaren Metalle regulär krystallisiren, so Na, Mg, Al; K, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, (? dimorph) Ag; Pt, Ir, Au, Hg, Pb. Die im Minimum des zweiten und dritten Curvenabschnittes stehenden Elemente C (als Diamant) Si und P (farblos), krystallisiren auch regulär. Die auf steigender Curve stehenden, flüchtigen, mehr oder weniger spröden Metalle krystallisiren dagegen nicht regulär, so: P (roth), S, Zn, As, Se; Cd, In, Sn, Sb, Te; über die Krystallformen der auf fallender Curve stehenden, spröden Metalle ist noch wenig bekannt, doch krystallisirt Zr nicht regulär.

2. Dimorphe Körper.

Die Formen dimorpher Körper zeigen häufig trotz der verschiedenen Symmetrieverhältnisse grosse Aehnlichkeiten. SCACHI hat diese Erscheinung passend als Polysymmetrie bezeichnet; beobachtet wurde die Thatsache zuerst von PASTEUR. Diese Körper zeigen oft auch in ihren optischen und andern physikalischen Verhältnissen einige Analogie, soweit dies bei den verschiedenen Symmetrieverhältnissen möglich ist. Bei einigen polysymmetrischen Körpern kommt noch die Fähigkeit hinzu, mit ihren entsprechenden Flächen parallel mit einander zu verwachsen.

Beispiele: Das Prisma der rhombischen Modifikation von As_2O_3 und Sb_2O_3 hat einen Winkel (90° 32′) der gerade gleich dem Winkel des regulären Oktaeders ist, das die obigen Körper zeigen.

Pyroxene und Amphibole zeigen in allen ihren drei Modificationen eine entsprechende Spaltbarkeit und analoge Lage der optischen Achsenebenen. Hierher gehören vielleicht auch die verschiedenen Feldspathe. Diese zeigen bei analoger Zusammensetzung, theils rhombische, theils monokline, theils trikline Krystalle, die Winkel derselben sind sehr ähnlich. Man hat dies auf Polymorphie der diese Körper zusammensetzenden Silicate geschoben.

3. Isomere.

Isomere haben stets verschiedene Krystallformen und zwar weichen sie häufig um so mehr von einander ab, je grösser der Unterschied in ihrer schematischen Structurformel ist. So ist z. B.

		$a:b:c$
Aethylorthonitrobenzoat	triklin	0·867 : 1 : 0·805
Aethylmetanitrobenzoat	monoklin	1·076 : 1 : 0·675
Aethylparanitrobenzoat	monoklin	0·535 : 1 : 0·321.

Aehnlich ist es bei den Isomeren des Santonins (S.-P. = Schmelzpunkt).

				$a:b:c$	
Santonin	(1 Isomer)	S.-P. = 160·5	rhombisch	1 : 2·084 : 3·053	
„	(2 Isomer)	S.-P. = 127	rhombisch	1 : 1·533 : 1·676	
„	(3 Isomer)	S.-P. = 136	monoklin	1 : 1·242 : 1·177.	$\beta = 66° 23' 41''$.

Dass isomere Körper nicht gleiche Gestalt oder überhaupt keine prägnanten geometrischen Analogien zeigen, hat GROTH in der Weise erklärt, dass eine verschiedene Stellung des zu substituirenden Atoms eine nicht analoge Veränderung der Gestalt der ursprünglichen Verbindung zur Folge haben muss.

Ortho-, Meta- und Paraderivate aromatischer Verbindungen sind direkt nicht mit einander vergleichbar, wohl können aber die Glieder einer jeden dieser Reihen unter einander in Zusammenhang gebracht werden, sobald man auf die Form der ursprünglichen Verbindung zurückgeht. Geht man von dem Princip

aus, dass zwischen den ein und derselben Reihe angehörenden Verbindungen Formanalogien existiren, so kann man auch einen Rückschluss auf die relative Stellung der Atomgruppen im Molekül bei substituirten Benzolderivaten machen, wie dies z. B. von P. FRIEDLÄNDER geschehen ist (Zeitschr. f. Krystallogr. 3, pag. 168).

Isomere Substanzen krystallisiren daher auch nur äusserst selten zusammen aus, den einzigen bisher bekannten Fall bieten einige von V. MEYER (Chem. Ber. 19, pag. 833. 1886) untersuchte Substanzen aus der Thiophengruppe, so die α- und β-Carbonsäure, die Tribromverbindung des α- und β-Thiolens.

4. Morphotropie.

Schon MITSCHERLICH hatte geglaubt, dass Unterschieden in der Zusammensetzung auch bestimmte Unterschiede in der Krystallform entsprechen sollten und er hat müdlichen Aeusserungen zu Folge beabsichtigt, seinen Abhandlungen über Isomorphie dahin gehende Untersuchungen folgen zu lassen, sie sind aber nicht erschienen.

Untersuchungen meist über einzelne Fälle haben veröffentlicht: A. LAURENT über die Chlor- und Brom-Substitutions- und Additionsprodukte der Naphtalinderivate und die Salze einiger Säuren der Fettreihe mit verschiedenem Wassergehalt, J. NICKLES (24) behandelte die Salze homologer Säuren der Fettreihe, PASTEUR erkannte die Aehnlichkeit der Form der verschiedenen Tartrate, trotzdem sie mit verschiedenem Wassergehalt und zum Theil in verschiedenen Systemen krystallisiren, er sagt: »*il est impossible de douter, qu'un certain groupe moléculaire reste constant dans tous ces sels.*«

Diese Beobachtungen wurden mit umfassenden Gesichtspunkten von GROTH (25) aufgenommen, der untersuchte, welche Veränderungen auftreten, wenn man Körper von verschiedener Constitution vergleicht, vor allem solche, die aus einem der durch Vertretung eines Atoms durch ein anderes oder eine Atomgruppe entstehen. Die dabei sich zeigenden Regelmässigkeiten, die Uebergänge aus einem Krystallsystem in ein anderes, die Veränderungen der Achsen bezeichnet GROTH mit dem Namen der Morphotropie.

Bei diesen Betrachtungen muss man indess sehr vorsichtig sein, da häufig von demselben Körper drei physikalisch isomere Modificationen existiren, die verschiedene Krystallformen zeigen, wofür BODEWIG u. A. eine ganze Reihe von Beispielen beigebracht haben. Folgendes sei ein Beispiel:

Nitrometachlornitrobenzol (S.-P. = Schmelzpunkt). α-Modification S.-P. 36·3°, monoklin $a:b:c = 1{\cdot}887:1:0{\cdot}981$, $\beta = 65°\,46'$. β-Modification S.-P. 37·1°, monoklin $a:b:c = 0{\cdot}625:1{\cdot}560$, $\beta = 88°\,33'$. γ-Modification S.-P. 38·8 rhombisch.

Man kann bei successiven Substitutionen des Wasserstoffs durch dasselbe Element oder dieselbe Gruppe von einer morphotropischen Reihe sprechen, ferner von einer morphotropischen Kraft, bestimmt durch die Grösse der Formänderung. Die Grösse der Kraftäusserung muss abhängen

1. von den specifischen morphotropischen Eigenschaften des substituirenden Atoms oder Atomgruppe,

2. von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht; so ändert z. B. die Gruppe CH_3 nicht jede Verbindung in gleicher Weise und stehen homologe Körper in ihrer Krystallform theils nahe, theils weniger nahe. Während z. B. die rhombischen Santonate des Aethyls mit $a:b:c = 1:1{\cdot}596:2{\cdot}712$ und Methyls mit $1:1{\cdot}658:2{\cdot}567$ nahezu gleiche Gestalt haben, so ist der Diäthyläther der Dibrombernsteinsäure rhombisch mit

$a:b:c = 0\cdot559:?:0\cdot395$, während der Dimethyläther monoklin ist mit $a:b:c = 0\cdot541:1$ und $\beta = 84° 27'$.

Ganz analoge Erscheinungen wie bei Substitutionsprodukten müssen auch bei Additionsprodukten, vor allem bei Molekularverbindungen auftreten.

Den Namen Morphotropie hatte GROTH freilich zunächst auf die bei der Substitution auftretenden Aenderungen beschränkt.

3. von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung.

4. von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den anderen Atomen des Moleküls.

Bei dem regulären System kann ein substituirendes Atom entweder gar keine Veränderung hervorrufen oder aber den Uebergang in ein neues System von einer Symmetrie geringeren Grades bedingen, da eine Veränderung der Achsenverhältnisse nicht möglich ist. In den anderen Systemen kann dagegen bei Substitution das System unverändert bleiben und nur das ursprüngliche Achsenverhältniss sich mehr oder weniger ändern.

Isomorphotropie nennt man die Erscheinung, dass durch die Substitution zweier verschiedener Körper in dieselbe Verbindung isomorphe Körper erzeugt werden.

Wir wollen im Folgenden eine Reihe von morphotropischen Veränderungen und Beziehungen aufführen.

1. Substitution von Wasserstoff durch verschiedene Metalle.

Der Eintritt von Kalium und Ammonium verändert nur die eine Achse. Beispiele sind die folgenden rhombischen Substanzen:

Pikrinsäure $a:b:c = 0\cdot937:1:0\cdot974$, Phtalsäure $a:b:c = 0\cdot355:1:1\cdot363$,
Kaliumpikrat $a:b:c = 0\cdot942:1:1\cdot352$, Ammoniumphtalat $a:b:c = 0\cdot453:1:1\cdot327$.

Aehnliche Verhältnisse treten auch bei anorganischen Säuren auf.

Ersetzt man in einer Säure H durch K oder H durch NH_4, so findet man, dass letztere Salze fast isomorph sind, K und NH_4 üben also eine fast gleiche morphotropische Wirkung aus, ihre morphotropische Kraft ist fast gleich. Vergleicht man dagegen die Wirkung von K und Na, K und Ag, so zeigt sich oft eine abweichende morphotropische Wirkung. Die resultirenden Substitutionsprodukte zeigen ohne isomorph zu sein, gewisse partielle Analogien. Aehnlich ist es bei der Substitution von Ba durch Sr und Pb. Im Folgenden sind einige Fälle angeführt.

Reguläre: $NaClO_3$, KJO_3,
Tetragonale: $AgClO_3$, $a:c = 1:0\cdot9325$, NH_4JO_3, $a:c = 1:1\cdot1013$.

$K_2Pt2(NO_2)J_2$ tetragonal, $a:b:c = 1\cdot000:1:0\cdot5914$,
$Cs_2Pt2(NO_2)J_2$ monoklin, $a:b:c = 0\cdot9425:1:0\cdot6502$, $\beta = 98°21'$
$Rb_2Pt2(NO_2)J_2$ triklin, $a:b:c = 0\cdot9418:1:0\cdot5873$, $\alpha = 84°41'$, $\beta = 98°20'$ $\gamma = 87°24'$

$BaPt4(NO_2) + 3H_2O$, $a:b:c = 1\cdot7475:1:3\cdot006$, $\beta = 88° 48'$,
$SrPt4(NO_2) + 3H_2O$, $a:b:c = 1\cdot7863:1:2\cdot8051$, $\beta = 86° 55'$,
$PbPt4(NO_2) + 3H_2O$, $a:b:c = 1\cdot8266:1:2\cdot3845$, $\beta = 87° 42'$.

Ob man hier und in ähnlichen Fällen eine Polymorphie oder eine Isomorphie in verschiedenen Systemen anzunehmen hat, ist noch umstritten (26).

Hierher gehören auch die rhombischen und monoklinen Formen der Vitriole, wie $RSO_4 + 7H_2O$, wo bei Einführung verschiedener Metalle statt R die Winkel sich ein wenig ändern.

2. OH an Stelle von H in Benzolderivaten verändert die Krystallform nur

in mässiger Weise. Bei rhombischen Substanzen bleibt das Verhältniss zweier Achsen, also die Grösse der Winkel in der betreffenden Zone dieselbe und nur die dritte Achse wird erheblicher geändert.

Rhombisch		Rhombisch		
Benzol	$a:b:c = 0·891:1:0·799$	Naphtalin	$a:b:c = 1·395:1:1·428$,	$\gamma = 56° 31'$,
Resorcin	$a:b:c = 0·920:1:0·540$	α-Naphtol	$a:b:c = 1·475:1:1·802$,	$\gamma = 62° 40'$,
		β-Naphtol	$a:b:c = 1·369:1:$? ,	$\gamma = 60° 8'$.

3. NO_2 verhält sich fast ebenso wie OH. Beispiele sind folgende Körper:

	Rhombisch
Monoorthonitrophenol	$a:b:c = 0·873:1:(0·60?)$,
Binitrophenol (1·2·4)	$a:b:c = 0·933:1:0·753$,
Trinitrophenol (1·2·4·6)	$a:b:c = 0·937:1:0·974$,
Chloranilin	$a:b:c = 0·804:1:0·935$,
Nitrochloranilin	$a:b:c = 0·791:1:1·117$,

4. NH_2 verhält sich ähnlich wie NO_2.

Vergleicht man die aus dem Diphenyl sich ableitenden Isodinitrodiphenyl und Isoamidonitrodiphenyl mit der Grundsubstanz, so ist noch eine gewisse Aehnlichkeit im Winkel β und dem Verhältniss $a:c$ vorhanden. Unter einander stehen sie sich aber weit näher.

Diphenyl	monoklin	$a:b:c = 4·15:1:1·37$,
Isodinitrodiphenyl	monoklin	$a:b:c = 1·0819:1:0·9060$,
Isoamidonitrodiphenyl	monoklin	$a:b:c = 1·4198:1:1·1590$.

5. Chlor, Brom, Jod wirken weit energischer als NO_2, indem sie bei ihrer Substitution die Aenderung des Systems in ein weniger regelmässiges nach sich ziehen. Doch bleiben auch hier noch die Winkel einer Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich, wie z. B. die folgenden Naphtalinderivate beweisen.

	$a:b:c$	α	$p:p$
I $C_{10}H_8Cl_4$	$= 0·76733:1:0·7003$	112°25·8	109 20
II $C_{10}H_7Cl, Cl_4$	$= 0·79275:1:0·7469$	118 37·0	110 20
III $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$	$= 0·75214:1:1·2350$	115 40·9	110 44
IV $C_{10}H_5Cl_3, Cl_4$	$= 0·72728:1:1·0225$	107 25·4	110 30

Weitere Beispiele sind: Campher ist regulär, Bromcampher monoklin — Acetamid ist hexagonal, Chloracetamid monoklin — Benzol ist rhombisch, Prismenwinkel 96½°, Bichlorbenzol monoklin 98° 40′, Tetrachlorbenzol monoklin 96° 17′.

Sehr eigenthümlich ist, dass bei der Substitution des ersten und zweiten Chloratoms meist die Symmetrie fortdauernd erniedrigt wird, beim Eintritt des dritten und der folgenden wieder steigt.

		$a:b:c$	B
Acetamid	rhomboëdrisch	1:0·5886	
Monochloracetamid	monoklin	1·4460:1:3·986	81° 11′
Dichloracetamid	monoklin	1·6468:1: ?	51° 29′
Trichloracetamid	monoklin	1·7485:1:0·8490	78° 36′

Für den Einfluss der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor geben folgende Verbindungen ein Beispiel

Chinon	monoklin,	$a:b:c = 1·0325:1:1·710$,
Monochlorchinon	rhombisch,	$a:b:c = 0·4699:1:1·7064$,
α-Dichlorchinon	monoklin,	$a:b:c = 1·0920:1:1·8314$, $\beta = 89°, 1'$.

Der Haupteinfluss ist auf die a-Achse, die erste Substitution macht ab-

weichend von dem gewöhnlich sich zeigenden die Form symmetrischer, die zweite wieder weniger symmetrisch.

Nach C. HINTZE ist, wenn bei einer aromatischen Verbindung die Substitution des Wasserstoffs durch Brom in den Fettkohlenwasserstoff stattfindet, der Einfluss des das H substituirenden HO (im Triphenylmethan) und Br (im Triphenylbrommethan) derart, dass die Krystallform eine symmetrische wird. Das Triphenylmethan ist rhombisch, die beiden Derivate dagegen rhomboëdrisch.

6. Eintritt von CH_3 statt H.

Vergleicht man die bei Eintritt von Methyl statt Wasserstoff eintretende krystallographische Veränderung, so ersieht man, dass diese sehr wechselnd ist. Bald sind direkte morphotropische Beziehungen vorhanden, bald nicht, bald findet Isomorphie statt. Es ist also nicht allein die eintretende Methylgruppe, sondern auch die Gruppe, in die sie eintritt, maassgebend. Letzteres ist in einzelnen Fällen besonders stark, so bei den Alaunen, wo Kalium und Natrium, die Amine der Methyl- und Aethylreihe, die von Hydroxylamin und Tribenzylamin alle reguläre Krystalle liefern.

Die bald vorhandene Isomorphie, bald auftretende Morphotropie bei homologen Verbindungen stellt TH. HJORTDAHL (28) zusammen damit, dass dieselben Erscheinungen bei den Verbindungen verschiedener, derselben natürlichen Gruppe angehörigen Elementen auftritt.

Sehr eingehend sind auf morphotropische Eigenschaften die substituirten Doppelsalze des Chlorammonium mit Metallchlorid und -bromid, $AuCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, $PtCl_4$, $PtBr_4$, untersucht worden, ohne dass sich indess durchgreifende Regelmässigkeiten ergeben hätten.

Allein bei den Verbindungen von der Form $NR_4Cl\,5HgCl_2$ findet sich eine innige Beziehung und zwar eine isomorphe im rhomboëdrischen System; der Winkel des Rhomboëders bildet bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt eine regelmässige Reihe. Es ist, wenn $R_4 = Me_4$ und $Me = CH_3$, $Ae = C_2H_5$ etc. die unten angegebenen Werthe annimmt, der Rhomboëderwinkel

Me_3H	Me_4	Me_2Ae_2	Ae_4	Ae_3H	Ae_2H_2	AeH_3
86° 2'	85° 52'	85° 13'	83° 53'	82° 30'	82° 50'	81° 35·5'

Die Propylverbindung mit Pr_4 hat 83°.

Sonst lassen sich wenig durchgreifende Beziehungen finden, in einzelnen Fällen zeigen einzelne Glieder Beziehungen, so ändert sich im Allgemeinen, wenn in NH_4Cl drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, bei Substitution des vierten die Form nicht mehr sehr.

Für viele analoge Verbindungen nimmt TOPSOE eine Symmetrie in verschiedenen Systemen an, indem die Körper zwar in verschiedenen Systemen krystallisiren aber ähnliche Winkel und ähnlichen Habitus zeigen.

Krystallisiren Salze mit verschiedenem Wassergehalt, so steigt häufig mit demselben die Complicirtheit des Systems, doch sind hier den Betrachtungen durch die Dimorphie der betreffenden Substanzen grosse Schwierigkeiten geboten.

Morphotropische Beziehungen treten in der folgenden Reihe auf, wo Metalle mit in Betracht kommen (30).

$[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$,	hexagonal,	$a:a\sqrt{3}:c = 0·5773:1:0·7307$,
K_2SO_4,	rhombisch,	$a:b:c = 0·5727:1:0·7464$,
Tl_2SO_4,	rhombisch,	$a:b:c = 0·5524:1:0·7365$,
$[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$,	rhombisch,	$a:b:c = 2(0·5214):1:1·1766$,

Ag_2SO_4, rhombisch, $a:b:c = 0{\cdot}5712:1:1{\cdot}2386$,
Na_2SO_4, rhombisch, $a:b:c = 0{\cdot}5918:1:1{\cdot}2500$.

Bei allen Gliedern ist das Verhältniss $a:b$ fast unverändert, während die Achse c bei den drei letzten bedeutend grösser ist.

Es sind auch sonst noch eine grosse Anzahl von morphotropischen Beziehungen aufgefunden worden, auf die hier nur hingewiesen werden soll.

Die Resultate in diesem ganzen Gebiete sind häufig noch schwankend, da sich nicht genau festsetzen lässt, bei wie grossen Abweichungen noch Formen als verwandt betrachtet werden können. E. Wiedemann.

K

Kalium.*) Geschichtliches. Das »Alkali« war schon in frühesten Zeiten ein wichtiger Stoff, dessen auflösende und reinigende Eigenschaften benutzt wurden. Von den Griechen und den orientalischen Völkern des Alterthums

---

*) 1) H. DAVY, Phil. Transrct. (1808) 1, pag. 5. 2) GAY-LUSSAC u. THENARD, Recherches phys. chim. 1, pag. 74; Ann. chim. phys. 65, pag. 325. 3) CURANDEAU, Ann. chim. phys. 66, pag. 97. 4) DONNY u. MARESKA, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 147. 5) CASTNER, Chem. News, Oct. 1886. 6) DOLBEAR, Chem. News 26, pag. 33; KERN, Ber. 6, pag. 1208. 7) LINNEMANN, Journ. prakt. Chem. 73, pag. 415. 8) WILLIAMS, Chem. News 2, pag. 21. 9) WANKLYN, Chem. News 3, pag. 66. 10) BUNSEN, Ann. 129, pag. 368. 11) QUINCKE, POGG. Ann. 135, pag. 642. 12) WILLIAMS, Journ. chem. soc. 35, pag. 565. 13) LONG, Journ. chem. soc. 13, pag. 122. 14) BAUMHAUER, Ber. 6, pag. 655. 15) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 428; LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, pag. 231. 16) KOLBE u. SCHMITT, Ann. 119, pag. 251. 17) WOODT, Ann. 84, pag. 138. 18) SEELEY, Chem. News 23, pag. 169. 19) ROSCOE und SCHUSTER, Chem. News 29, pag. 268. 20) STAS, Untersuch. üb. Atomgewichte u. Proportionen; deutsch von ARONSTEIN. 21) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 78, pag. 807. 22) LUPTON, Chem. soc. Journ. (1876) 29, pag. 565; Chem. News 34, pag. 202. 23) KÜHNEMANN, Chem. Centralbl. 1864, pag. 491. 24) D'ARCET, Ann. chim. phys. 68, pag. 175. 25) LIEBIG, Ann. 1, pag. 124. 26) SCHUBERT, Journ. prakt. Chem. 26, pag. 117. 27) WÖHLER, Ann. 87, pag. 373. 28) VERNON HARCOURT, Quarterly Journ. of the chem. soc. 15, pag. 276; Zeitschr anal. Ch. 8, pag. 279. 29) LUPTON, Chem. News 34, pag. 202. 30) SCHÖNE, Ann. 193, pag. 241. 31) BERZELIUS, Lehrbuch; POGG. Ann. 6, pag. 438. 32) BERTHIER, Ann. chim. phys. 22, pag. 233. 33) BAUER, Journ. prakt. Chem. 75, pag. 246. 34) WITTSTOCK, POGG. Ann. 55, pag. 536. 35) SCHÖNE, POGG. Ann. 131, pag. 380. 36) GAY-LUSSAC u. THENARD, Ann. chim. phys. 115, pag. 165. 37) BERZELIUS, POGG. Ann. 6, pag. 438. 38) DRECHSEL, Journ. prakt. Chem. (2) 4, pag. 20. 39) GERNEZ, Compt. rend. 64, pag. 606. 40) BUNGE, Ber. (1878) 3, pag. 911. 41) SABATIER, Compt. rend. 90, pag. 1557; 139, pag. 43. 42) FORDOS u. GÉLIS, Compt. rend. 23, pag. 211. 43) MAGNUS, POGG. Ann. 17, pag. 517. 44) GAY-LUSSAC, POGG. Ann. 12, pag. 547. 45) BRODIE, Ann. 113, pag. 357. 46) NIETZKI u. BENCKISER, Ber. 18, pag. 499; 19, pag. 293 u. 772. 47) BALMAIN, Journ. prakt. Chem. 27, pag. 422. 48) FRANK in HOFMANN's Ber. über die Entwicklung d. chem. Industrie I, pag. 254. 49) CARNELLEY, Journ. chem. soc. (1876) 1, pag. 489. 50) v. RECHENBERG, Journ. prakt. Chem. (2) 19, pag. 143. 51) SCHIFF, Ann. 126, pag. 167. 52) BAUP, Journ. pharm. 9, pag. 37, 122. 53) LANGBEIN, DINGL. pol. Journ. 213, pag. 254; Ber. 7, pag. 765. 54) RÜDORFF, POGG. Ann. 136, pag. 276. 55) FILHOL, Journ. pharm. 25, pag. 433, 506. 56) JOHNSON, Journ. chem. soc. (1877) 1 pag. 249. 57) BERZELIUS, POGG. Ann. 2, pag. 218. 58) H. ROSE, POGG. Ann. 80, pag. 276. 59) FREMY, Ann. chim.

wurde die Holzasche, die als wesentlichen Bestandtheil kohlensaures Kalium enthält, zu diesen Zwecken benutzt. ARISTOTELES spricht davon. Das Wort

---

phys. 47, pag. 5. 60) LIEBIG, Ann. 41, pag. 307. 61) CARNELLEY, Journ. chem. soc. (1878) 11, pag. 277. 62) POHL, Wien. akad. Ber. 6, pag. 587. 63) MARIGNAC, Jahresber. 1857, pag. 127. 64) KREMERS, POGG. Ann. 92, pag. 497; 94, pag. 255; 97, pag. 1; 99, pag. 25, 58. 65) GERLACH, Zeitschr. anal. Chem. 8, pag. 290. 66) HENRY, Ber. 3, pag. 893. 67) DITTE, Ann. chiim. phys. (4) 21, pag. 146. 68) SCHLÖSING u. MÜNTZ, Compt. rend. 84, pag. 301; 85, pag. 1018; 86, pag. 892; 89, pag. 891 u. 1074. 69) DEHÉRAIN u. MACQUENNE, Compt. rend. 95, pag. 691. 70) BERTHELOT, Ann. chim. phys., 5. série, t. 22 u. f. Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie 1, pag. 321. 71) ANTHON, DINGL. pol. Journ. 149, pag. 39. 72) GEYGER in HOFMANN's Ber. üb. d. Entwickl. d. chem. Ind. Braunschw. 1875, 1, pag. 203; LUNGE, DINGL. pol. Journ. 182, pag. 385. 73) FRANKENHEIM, POGG. Ann. 92, pag. 351. 74) RÜDORFF, POGG. Ann. 122, pag. 337. 75) STAHLSCHMIDT, POGG. Ann. 128, pag. 466. 76) LANG, Journ. prakt. Chem. 86, pag. 295. 77) RAMMELSBERG, Ann. 50, pag. 259. 78) BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb, 1, pag. 163; 2, pag. 67; 3, pag. 128; 4, pag. 62; 6, pag. 105; 7, pag. 86; 8, pag. 120. 79) BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 5, pag. 89. 80) BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 4, pag. 62. 81) KOPP, Ann. 34, pag. 361. 82) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 11, pag. 310. 83) GERLACH, Zeitschr. anal. Chem. 8, pag. 827. 84) H. ROSE, POGG. Ann. 64, pag. 568. 85) D'HEUREUSE, POGG. Ann. 75, pag. 255. 86) BERTHELOT, Compt. rend. 96, pag. 303. 87) HENSGEN, Ber. 9, pag. 1671; 10, pag. 259. 88) BERTHELOT, Essai de mécanique chimique 1, pag. 389. 89) JACQUELAIN, Ann. chim. phys. (3) 70, pag. 311. 90) POGGIALE, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 467. 91) PERSOZ u. D'ARCET, Ann. chim. phys. (3) 25, pag. 257. 92) MUSPRATT's Chemie von STOHMANN u. KERL, 4. Aufl. Brauuschw. 1887; Artikel Aluminium von R. BIEDERMANN, pag. 769. 92a) CLÈVE, Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 359. 93) CZUDOWITZ, Journ. prakt. Chem. 82, pag. 129. 94) HERRMANN, Journ. prakt. Chem. 82, pag. 385. 95) MARIGNAC, Ann. Min. (5) 15, pag. 275. 96) AWDEJEFF, POGG. Ann. 56, pag. 101. 97) v. HAUER, Journ. prakt. Chem. 64, pag. 477. 98) PHILLIPS, Phil. Mag. 1, pag. 429; POGG. Ann. 67, pag. 245. 99) SCHULTZ, POGG. Ann. 133, pag. 137. 100) JACQUELAIN, Ann. chim. phys. 70, pag. 311. 101) SCHULTZ-SELLACK, Ber. 4, pag. 110. 102) PAPE, POGG. Ann. 139, pag. 224. 103) PLESSY, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 168. 104) FORDOS u. GÉLIS, Ann. chim. phys. (3) 28, pag. 455. 105) RAMMELSBERG, Jahresb. 1851, pag. 136. 106) SPRING, Ber. 6, pag. 1106. 107) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 249. 108) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 296. 109) DOPPING, Ann. 46, pag. 172. 110) PLESSY, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 184. 111) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 18, pag. 152, 173. 112) NILSON, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 253. 113) MAUMENÉ u. ROGELET, DINGL. pol. Journ. 157, pag. 156; HOFMANN's Ber. üb. d. Entwicklung d. chem. Ind. 1, pag. 401. 114) QUINCKE, POGG. Ann. 135, pag. 642. 115) POHL, Wien. akad. Ber. 41, pag. 630; Chem. Centralbl. 1861, pag. 301. 116) TERREIL, Bull. soc. chim. 21, pag. 215. 117) WÖHLER, Ann. 24, pag. 49. 118) DEGEN, Ann. 18, pag. 332. 119) R. MEYER, Ann. 150, pag. 439. 120) FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem. 18, pag. 483. 121) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 45. 122) BOULLAY, Ann. chim. phys. (2) 34, pag. 366. 123) DITTE, Compt. rend. 91, pag. 1024. 124) CROFT, Ann. 44, pag. 263. 125) v. HAUER, Pharm. Centralbl. 1858, pag. 292, 787. 126) JOHNSTON, Edinb. Journ. of science 3, pag. 131, 290. 127) MARIGNAC, Archives des scienc. de Genève, Janv. 1867; Ann. chim. phys. 145, pag. 249. 128) BERZELIUS, Lehrbuch; POGG. Ann. 2, pag. 218. 129) STOLBA, Journ. prakt. Ch. 102, pag. 2; 103, 393. 130) SCHIFF, Ann. Supplbd. 5, pag. 175. 131) TOBLER, Ann. 95, pag. 193. 132) MARIGNAC, Jahresber. 1856, pag. 396. 133) MITSCHERLICH, Ann. chim. phys. (2) 19, pag. 364. 134) GRAHAM, POGG. Ann. 32, pag. 47, 64. 135) GLADSTONE, Jahresber. 1867, pag. 48. 136) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 133. 137) PRINVAULT, Compt. rend. 74, pag. 1245. 138) FLEITMANN, Ann. 65, pag. 304. 139) SALZER, Ann. 194, pag. 28. 140) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 391. 141) H. ROSE, POGG. Ann. 32, pag. 469. 142) PASTEUR, Ann. 68, pag. 309. 143) EMMET, Ann. 91, pag. 371. 144) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 197. 145) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 22, pag. 347. 146) BERZELIUS, POGG. Ann. 34, pag. 568. 147) LAURENT, Ann. chim. phys. (2) 67, pag. 215; Ann. 37, pag. 89.

Alkali ist arabischen Ursprungs, es kommt zuerst in den Schriften GEBER's vor. *Kali* bedeutet »Brennen«, *al* ist der Artikel. Dies deutet darauf hin, dass man das kohlensaure Kali in ätzendes Kali umzuwandeln verstand. Die Verschiedenheit der Alkalis in der Asche von Landpflanzen (Kaliumcarbonat) von dem in der Asche von Seepflanzen (Natriumcarbonat) blieb lange unbekannt. Wohl aber unterschied die Alchemie zwischen fixem Alkali und flüchtigem Alkali (kohlensaures Ammoniak). Das durch Kalk ätzend gemachte Alkali wurde als kaustisches von dem milden Alkali unterschieden. Dass dies letztere eine Verbindung des ersteren mit fixer Luft (Kohlensäure) sei, erkannte BLACK im Jahre 1756. Die Verschiedenheit des Kalis vom Natron wurde erst im Jahre 1736 von DUHAMEL und sicher 1758 von MARGGRAF festgestellt. Seitdem wurde jenes vegetabilisches, dieses mineralisches Alkali oder Laugensalz genannt. Die Bezeichnungen Kali und Natron wurden zuerst von KLAPROTH gebraucht. Lange Zeit hindurch wurden die Alkalien für einfache Körper gehalten; erst LAVOISIER sprach es aus, dass die Alkalien und alkalischen Erden zusammengesetze und zwar sauerstoffhaltige Körper sein müssten. Er schloss dies daraus, dass diese »salzbildenden Basen« sich direkt, ohne vorhergehende Oxydation, mit Säuren zu neutralen Salzen vereinigten, während die Metalle sich erst dann in Säuren lösen, wenn sie sich mit einer bestimmten Menge Sauerstoff, die von der Zersetzung des Wassers oder der Säure herrührt, vereinigt haben. Die Alkalien und alkalischen Erden sind daher nach ihm Metalloxyde, die aber durch die zu Gebote stehenden Mittel, besonders durch Kohle, nicht zu Metallen reducirt werden können. Diese Reduction gelang später DAVY durch Anwendung von Elektricität. Das Metall hat im Deutschen die vom arabischen *Kali* abgeleitete Bezeichnung Kalium erhalten; Engländer und Franzosen nennen es Potassium, welches Wort von dem deutschen Potasche, einer Benennung für kohlensaures Kalium, abstammt.

Vorkommen. Kaliumverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. Im Mineralreich kommt es namentlich in Form von Silicaten vor, welche Bestandtheile wichtiger Gestein bildender Mineralien sind, vor allem im Feldspath und Glimmer. In Folge der Verwitterung und Auslaugung solcher kalihaltiger Gesteine kommen Kalisalze in das Meerwasser und in die Ackerkrume. Aus letzterer werden sie von den Pflanzen als unentbehrliches mineralisches Nahrungsmittel aufgenommen. Im Meerwasser ist wesentlich Chlorkalium enthalten; ein Liter enthält etwa 0·5—0·7 Grm. In Verbindung mit Chlor findet das Kalium sich in den wichtigen Mineralien Sylvin und Carnallit, mit Schwefelsäure im Alaunstein, Polyhalit u. a., mit Salpetersäure als Kalisalpeter.

Die Pflanzen, welche Kali aus dem Erdboden aufgenommen haben, enthalten es in Verbindung mit organischen Säuren, z. B. findet sich saures weinsaures Kalium in verschiedenen Früchten, saures oxalsaures Kalium in Oxalis- und

148) H. ROSE, GILB. Ann. 73, pag. 84. 149) FORCHHAMMER, POGG. Ann. 35, pag. 339. 150) SCHULTZ-SELLACK, Ber. 4, pag. 113. 151) PELOUZE, Ann. chim. phys. 60, pag. 151. 152) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 15. 153) CLAUS u. KOCH, Ann. 252, pag. 336; CLAUS, Ber. 4, pag. 186 u. 221; Ann. 158, pag. 52, 194. 154) RASCHIG, Ber. 20 (1887), pag. 584. 155) BERGLUND, Ber. 1876, pag. 252, 1896; Bull. soc. chim. (2) 25, pag. 455; 29, pag. 422. 156) BOTHE, Journ. pr. Chem. 46, pag. 184. 157) v. BAUER, Wien. akad. Ber. 39, pag. 439. 158) UNVERDORBEN, POGG. Ann. 7, pag. 323. 159) v. SCHAFFGOTSCH, Ann. 43, pag. 17. 160) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 31, pag. 480. 161) SCHLÖSING, Zeitschr. anal. Chem. 11, pag. 193. 162) KRAUT, Zeitschr. anal. Ch. 14, pag. 152.

Rumexarten. Diese Salze gehen bei Einäscherung der Pflanzen hauptsächlich über in kohlensaures Kalium (Potasche).

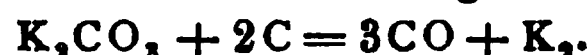
Die Pflanzen vermitteln auch den Uebergang des Kaliums in den Thierkörper, wo es sich hauptsächlich in Verbindung mit Phosphorsäure und Chlor vorfindet. Sehr reich an Kaliumsalzen ist ein Secret des Schafes, der sogen. Wollschweiss.

Die wichtigsten Rohmaterialien für die Gewinnung von Kaliumverbindungen sind die Chlorkaliumverbindungen aus gewissen Steinsalzlagerstätten, die Mutterlaugen der Kochsalzgewinnung aus Meerwasser, Pflanzenaschen und Schafwollschweiss.

Darstellung. DAVY (1) zerlegte im Jahre 1807 das Kaliumhydroxyd durch den elektrischen Strom, indem er ein Stück Aetzkali auf ein Platinschälchen brachte, welches mit dem negativen Pol einer VOLTA'schen Säule von 250 Platten in Verbindung stand, während der positive Pol das Kali berührte. Glänzende Metallkügelchen setzten sich an das Platinschälchen an, verbrannten zum Theil mit Explosion und heller Flamme, konnten zum Theil aber auch hinweggenommen und unter Steinöl aufbewahrt werden. Dasselbe Resultat erhält man natürlich bequemer mit Hilfe einer galvanischen Batterie.

Wenn man in das Platinschälchen Quecksilber bringt und dies mit ganz concentrirter Kalilauge übergiesst, in welche der positive Pol taucht, so erhält man durch die zerlegende Wirkung des galvanischen Stromes Kaliumamalgam, das an der Luft weit beständiger als Kalium ist. Durch Erhitzen desselben in einer Retorte, welche zugleich etwas Steinöl enthält, um die Luft auszutreiben, kann man das Quecksilber abdestilliren, so dass Kalium zurückbleibt.

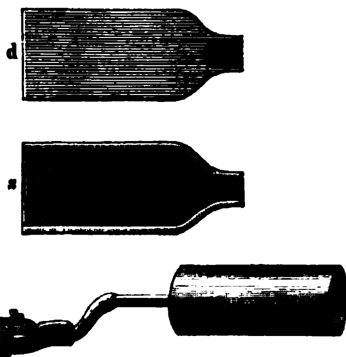
GAY-LUSSAC und THENARD (2) fanden 1808, dass das Kali auch durch Eisenfeile bei Weissglut zu Metall reducirt wird, und in demselben Jahre zeigte CURANDAU (3), dass bei dieser Reduction das Eisen auch durch Kohle ersetzt werden kann. Auf letzterem Verfahren beruht die am häufigsten angewendete Methode, Kalium in grösseren Mengen darzustellen. Weil das Kaliumhydroxyd bei der sehr hohen Reductionstemperatur verdampft, ehe die Kohle zur Einwirkung gelangt, so bedient man sich statt dessen des höchst feuerbeständigen kohlensauren Kaliums. Die Reduction findet wesentlich im Sinne folgender Gleichung statt:



$$K_2CO_3 + 2C = 3CO + K_2.$$

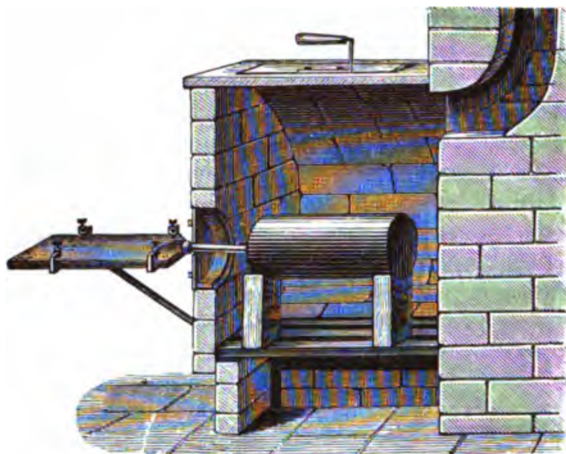
Ein zweckmässiges Verfahren gab zuerst BRUNNER an. Dasselbe wurde von WÖHLER und namentlich von DONNY und MARESKA verbessert. Ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle erhält man durch Glühen von Weinstein (saurem weinsaurem Kalium) im bedeckten Tiegel. Dasselbe wird in einer schmiedeeisernen Quecksilberflasche erhitzt, welche mit einer Steinöl enthaltenden und mit einem Gasabzugsrohr versehenen kupfernen Vorlage in Verbindung steht. In diese destillirt das bei hoher Temperatur dampfförmige Kalium über. Die Ausbeute ist sehr wechselnd, da das Kalium bei dunkler Rotglut mit dem Kohlenoxyd sich zu einem schwarzen sehr explosiven Körper vereinigt. Je weniger rasch die Destillationsprodukte abgekühlt werden, desto mehr bildet sich von dieser Verbindung, welche das Abzugsrohr verstopfen und höchst gefährliche Explosionen veranlassen kann.

DONNY und MARESKA (4) haben nun eine Vorlage angegeben, welche eine sehr schnelle Condensation des Kaliums gestattet. Dieselbe besteht aus zwei Stücken von Eisenblech, *d* und *s*, von 4 Millim. Dicke, 30 Centim. Länge, 12 Centim. Breite, bei 6 Centim. Höhe im Lichten der zusammengelegten Büchse. Diese Vorlage wird mit der in einem sehr gut ziehenden, aus feuerfesten Steinen gemauerten Ofen befindlichen, schmiedeeisernen Retorte verbunden, wie Fig. 157 u. 158 zeigen. Die Retorte wird zweckmässig, sobald sie zu glühen anfängt, mit Borax bestreut, welcher geschmolzen einen vor Oxydation schützenden Firniss bildet.



(Ch. 157.)

Trotz dessen werden die eisernen Retorten in Folge der sehr hohen Temperatur rasch verbraucht. Wenn die Retorte weissglühend geworden ist und ein reichlicher, weisser, von Kalium herrührender Rauch auftritt, so legt man die Vorlage vor, befestigt sie gut auf einer Unterlage und kühlt sie mit feuchten Tüchern ab. Am andern Ende erscheint die blaue Kohlenoxydflamme, deren Kleinerwerden auf eine Verstopfung des Ableitungsrohres, zu niedriger Temperatur oder Aufhören der Reaction schliessen lässt. Eine Verstopfung des Rohres kann man durch Einführen eines eisernen Stabes beseitigen. Wenn die Vorlage, nach einer halben Stunde etwa, mit Kalium angefüllt ist, nimmt man sie ab und taucht sie in ein verschliessbares mit Steinöl angefülltes Metallgefäss, in welchem sie erkaltet. Man öffnet sie dann und löst das Kalium mittelst eines Meissels ab. Die Ausbeute beträgt etwa 200 Grm. auf 800 Grm. verkohlten Weinstein.



(Ch. 158.)

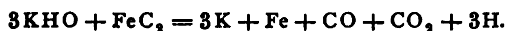
Das rohe Metall enthält stets etwas von der schwarzen, explosiven Verbindung. Man befreit es davon durch Abspülen unter Steinöl, bindet es unter Steinöl in Leinwand, erwärmt das Oel bis über den Schmelzpunkt des Metalls, auf etwa 60°, und presst das Metall mittelst einer Zange durch die Leinwand, wobei es in glänzenden Tropfen hervorquillt. Eine vollständigere Reinigung wird durch eine folgende Destillation des Metalls aus einer Quecksilberflasche erzielt. Man destillirt in eine theilweise mit Steinöl gefüllte kupferne Büchse, die eine Oeffnung enthält, um mittelst eines eisernen Stabes eine etwaige Verstopfung des Ableitungsrohres beseitigen zu können.

Bei dieser Darstellung des Kaliums ist reiner Weinstein als Rohmaterial weniger zweckmässig als roher, welcher weinsaures Calcium enthält. Dieses geht beim Glühen in kohlensaures Calcium und weiter in Aetzkalk über, welches als poröse unschmelzbare Substanz das geschmolzene Kaliumcarbonat aufsaugt uud dadurch sein Abfliessen von der Kohle verhindert. Die beim Glühen des Calciumcarbonats entwickelte Kohlensäure beschleunigt zugleich die Verflüchtigung des Kaliums. Nach Donny und Mareska giebt ein Gemenge aus gleichen Theilen rohem Weinstein und gereinigtem Weinstein ein gutes Resultat. Die daraus gewonnene Weinsteinkohle enthielt 77 § kohlensaures Kalium, 9·5 kohlensaures Calcium, 13·5 Kohle. Die Theorie verlangt 14·5 Kohle.

Man braucht indessen nicht vom calcinirten Weinstein auszugehen, ein Gemisch von kohlensaurem Kalium, Kohle und Kalk, welch letzterer zugesetzt wird, um das Abfliessen des geschmolzenen Alkalis von der Kohle zu verhindern, ist ebenfalls anwendbar. Immerhin erhält man auf diese Weise nur etwa 30 § der theoretischen Ausbeute an Metall.

Ein Verfahren zur Darstellung von Kalium (und Natrium), welches angeblich die Ausbeute bis 90 § steigert und wegen weit geringeren Aufwandes von Wärme und Retortenmaterial viel billiger zu stehen kommt, ist kürzlich von Hamilton y Castner (5) in New York angegeben worden. Es besteht darin, dass das Alkalihydrat oder -Carbonat mittelst eines Metallcarbürs reducirt wird, wobei ein Ueberschuss an Kohlenstoff und Zusatz von Kalk unnöthig ist. Anstatt eines Metallcarbürs kann auch ein sehr inniges Gemisch von Metall und Kohlenstoff benutzt werden. Eine solche reducirende Substanz wird gebildet, wenn man ein Gemisch von sehr fein zertheiltem, aus Oxyd reducirtem Eisen und Theer in geschlossenen Gefässen glüht. Die Mengenverhältnisse müssen derart sein, dass man nach dem Glühen Metallcoks hat, die 70 § Eisen und 30 § Kohlenstoff enthalten. Dies entspricht ungefähr der Formel FeC_2. Man mischt dies »Carbür«

nun mit Aetzkali (Aetznatron), sodass die Menge Kohlenstoff gerade zur Reduction ausreicht, dass also folgende Reaction eintreten kann:



$$3KHO + FeC_2 = 3K + Fe + CO + CO_2 + 3H.$$

Die Operation wird in grossen, gusseisernen Tiegeln ausgeführt, deren Deckel mit einem Abzugsrohr für Gase und Metalldämpfe versehen sind, und die in einem Gasflammenofen stehen. Da das Alkali schmilzt, so tritt eine innige Berührung mit dem Reductionsmittel ein. Der Destillationsrückstand im Tiegel besteht aus dem noch immer fein vertheilten Eisen, welches nur eine sehr geringe Menge Kohlenstoff enthält, und sehr wenig Alkalicarbonat. Dies wird durch Wasser entfernt, und das Eisen wird durch Glühen mit Theer von neuem in Carbür umgewandelt.

Von andern zur Darstellung von Kalium angegebenen Methoden sei erwähnt, dass nach DOLBEAR Schwefelkalium durch Eisenfeile reducirt wird (6).

Im Kleinen kann man Kalium durch Elektrolyse von eben geschmolzen gehaltenem Kaliumcyanid herstellen. Als Batterie nimmt man 2--4 BUNSEN-Elemente mit Polen aus Gaskohle, da Platin in Kaliumplatincyanid umgewandelt wird [LINNEMANN (7)].

Nach MATTHIESSEN benutzt man zur Elektrolyse ein Gemisch von 2 Mol. Kaliumchlorid und 1 Mol. Calciumchlorid, welches leichter schmilzt als Kaliumchlorid allein, und eine sechszellige Batterie mit Kohlenpolen. Nach 20 Minuten lässt man erkalten und öffnet den Tiegel unter Steinöl.

Auch durch metallisches Natrium lässt sich Kalium aus einigen Verbindungen, wie Kaliumhydroxyd oder Kaliumacetat angeblich abscheiden. Man erhält dabei aber Legirungen von Kalium und Natrium [G. WILLIAMS (8), WANLKYN (9)].

Eigenschaften. Das Kalium ist silberweiss und glänzend, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, bei 0° spröde, bei 62·5° schmilzt es [BUNSEN (10)], nach QUINCKE (11) bei 58°. In schwacher Rothglühhitze, nach CARNELLEY und WILLIAMS (12) bei 729—730°, siedet es im Wasserstoffgastrom und bildet einen Dampf von prachtvoll grüner Farbe. Das Volumgewicht desselben ist nicht mit Genauigkeit zu bestimmen, da der Dampf das Material der Gefässe angreift. Wenn Kalium in einer zugeschmolzenen, mit Leuchtgas gefüllten Röhre geschmolzen wird, und beim Erkalten der Masse der flüssige Theil durch Umdrehen der Röhre von dem festen getrennt wird, so erhält man es in quadratischen Octaedern, welche einen grünlich blauen Schimmer zeigen [LONG (13)].

Das Volumgewicht des Metalles ist 0·865 bei 15° (GAY LUSSAC und THENARD), 0·875 bei 13° [BAUMHAUER (14)]. Es ist nach Rubidium und Caesium das elektropositivste Metall. Seine elektrische Leitungsfähigkeit ist 11·23 bei 0° und 5·586 bei 100°, bezogen auf die des Quecksilbers bei 0° [MATTHIESSEN (15)].

An der Luft oxydirt es sich leicht und wird zu Aetzkali und weiter in Kaliumcarbonat umgewandelt. Bei dünnen Scheiben des Metalls kann die Oxydation so lebhaft stattfinden, dass es sich entzündet und mit schön violetter Flamme verbrennt. Auch durch den Sauerstoff des Wassers wird es oxydirt unter bedeutender Wärmeentwicklung; der frei werdende Wasserstoff nebst Metall verbrennt dabei mit violetter Flamme. Das auf Wasser geworfene Kalium bildet eine geschmolzene Metallkugel, die rasch kleiner wird, bis schliesslich ein rothglühendes Kügelchen von Aetzkali bleibt, welches, sobald Benetzung vom Wasser eintritt, unter Explosion zerspringt. Das Kalium hat bei nicht zu hoher Temperatur ausserordentlich starke Verwandtschaft zum Sauerstoff; es zersetzt Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd bei Rothgluth, während bei Weissgluth das Kali durch Kohlensäure zersetzt wird. Man muss das Kalium desshalb unter einer sauerstofffreien Flüssigkeit, wie Petroleum, aufbewahren. Wenn Kalium in dünnen Blättchen bei mässiger Temperatur mit Kohlensäure,

die mit Feuchtigkeit gesättigt ist, in Berührung bleibt, so bildet sich alsbald ein Gemisch von kohlensaurem und ameisensaurem Kalium [KOLBE und SCHMITT (16)], ein bemerkenswerthes Beispiel der Synthese eines organischen Körpers aus unorganischem Material. Auch mit den Elementen der Chlorgruppe und mit Schwefel verbindet das Kalium sich unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Die Verbrennungswärme des Kaliums zu Kali beträgt nach WOODS (17) 1745 Calorien.

Kalium löst sich in flüssigem, wasserfreiem Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Verdampfung des Ammoniaks das Metall wieder erhalten wird [SEELEY (18)].

Das Kalium giebt ein ziemlich ausgedehntes continuirliches Flammenspectrum, welches zwei charakteristische Linien zegt. Die eine, $K\alpha$, liegt im äussersten Roth, entsprechend der dunklen Linie A des Sonnenspectrums, die andere $K\beta$ liegt am anderen Ende des Spectrums weit im Violett. Ausserdem bemerkt man noch eine schwache, mit der Sonnenlinie B zusammenfallende Linie im Roth und einzelne Linien im Grün. Da die beiden hellen Linien an den Enden des sichtbaren Spectrums liegen, so ist die Spectralreaction der Kaliumverbindungen nicht sehr empfindlich. Das Absorptionsspectrum des Kaliumdampfes ist von ROSCOE und SCHUSTER (19) untersucht worden. Es ist von dem Emissionsspectrum völlig verschieden. Bei niedriger Temperatur giebt der grüne Dampf eine Bandengruppe im Roth und zwei Gruppen zu beiden Seiten der D-Linie, die nach dem rothen Ende zu schattirt sind. Bei Rothgluth erscheint ein breiter Absorptionsstreifen im Grüngelb, und das ganze Roth ist ausgelöscht.

Das Atomgewicht des Kaliums ist am genauesten von STAS (20) bestimmt worden durch Glühen des Chlorates und Analysen von Chlor- und Bromkalium. Die wahrscheinlichste Zahl ist 39·03 auf H = 1 bezogen. Die specifische Wärme des Kaliums, auf die des flüssigen Wassers bezogen, ist zwischen $-78°$ und $+10° = 0{\cdot}166$ (REGNAULT). Das Kalium zeigt sich in seinen Verbindungen als einwerthiges Element.

Verbindungen des Kaliums mit Metallen und Wasserstoff.

Das Kalium bildet mit den meisten, besonders den leicht schmelzbaren Metallen Legirungen. Dieselben oxydiren sich leicht an der Luft und zersetzen das Wasser. Zur Darstellung müssen die Metalle in einer sauerstofffreien Atmosphäre zusammengeschmolzen werden.

Kalium und Antimon: Eine Legirung von 1 Thl. Kalium und 4 Thln. Antimon bildet sich unter Lichtentwicklung. Dieselbe ist zinkweiss und spröde

Kalium und Blei. Die Legirung aus 1 Thl. Kalium und 4 Thln. Blei ist leicht schmelzbar und sehr spröde. Das Pulver derselben verursacht, mit Wasser oder Säuren zusammengebracht, eine lebhafte Gasentwicklung.

Kalium und Eisen. Eine solche Legirung bildet sich bei der Darstellung des Kaliums aus Kalihydrat und Eisen, wenn der vordere Theil des Apparates mit Eisendrehspänen angfüllt ist. Die Legirung ist biegsam und weich und zersetzt das Wasser.

Legirungen mit anderen Metallen s. bei diesen.

Kaliumhydrür. Dass das Kalium bei erhöhter Temperatur, die aber die Glühhitze noch nicht erreicht, Wasserstoff absorbirt, wurde zuerst von GAY LUSSAC und THENARD beobachtet. Sie fanden, dass das Kalium etwa ein Viertel der Menge Wasserstoff absorbirt, welche es bei der Zersetzung von Wasser entwickeln würde, und dabei zu einem grauen Pulver wird, welches beim Glühen in

Wasserstoff und Kalium zerfällt. Eine in den Eigenschaften etwas abweichende Wasserstoffverbindung wurde von TROOST und HAUTEFEUILLE (21) untersucht. Nach diesen absorbirt das Kalium bei 200° langsam, zwischen 300 und 400° rascher, 126 Raumtheile Wasserstoff, indem es ein Kaliumhydrür von der Formel K_2H bildet. Dasselbe bildet eine glänzende, spröde, krystallinische Masse, die an der Luft sich entzündet. Auf über 200° im Vacuum erhitzt, beginnt der Körper sich zu dissociren. Die Dissociationsspannung beträgt bei 411° eine Atmosphäre.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Kaliumsuboxyd, K_4O(?). Dieser Körper scheint die bläulich graue Masse zu sein, welche entsteht, wenn dünne Blättchen von Kalium mit wenig Luft in Berührung kommen. Nach LUPTON (22) existirt diese Verbindung nicht, sondern ein Gemisch von Kaliumoxyden und Kalium wird dafür gehalten.

Kaliumoxyd, Kali, K_2O. Aus den Salzen kann dies Oxyd nicht abgeschieden werden, da es im Moment des Freiwerdens mit Wasser das Hydroxyd KHO bildet, welchem durch starkes Erhitzen das Wasser nicht entzogen werden kann.

Beim Verbrennen des Kaliums in trockener Luft entsteht ein Gemisch von Kaliumoxyd und Kaliumperoxyd, welches bei starkem Erhitzen Sauerstoff abgiebt und zu Monoxyd wird (DAVY).

Am besten erhält man das Oxyd durch Zusammenschmelzen des Hydroxyds mit metallischem Kalium in den der Gleichung



$$2KHO + K_2 = 2K_2O + H_2$$

entsprechenden Verhältnissen. Nach BEKETOFF erhält man es leicht durch Zusammenschmelzen von Kaliumsuperoxyd mit Kalium und metallischem Silber im Silbertiegel. Rein erhält man das Monoxyd auch, wenn man über eben zum Schmelzen erhitztes Kalium trockene, kohlensäurefreie Luft leitet [KÜHNEMANN (23)].

Das Kaliumoxyd ist ein grauer, spröder Körper von muschligem Bruch, der etwas über Rothgluth schmilzt und bei sehr hoher Temperatur verdampft. Das Vol.-Gew. desselben ist 2·696. Mit einem Molekül Wasser bildet das Kaliumoxyd unter starker Wärmeentwicklung, die sich bis zum Glühen steigern kann, Kaliumhydroxyd: $K_2O + H_2O = 2KHO$.

Kaliumhydroxyd, Kaliumhydrat, KHO. Diese, gewöhnlich Aetzkali genannte Verbindung wurde nach Entdeckung des Kaliums als dessen Oxyd angesehen, bis D'ARCET (24) 1808 aus dem Vergleich der Mengen Säure, welche gleiche Mengen kohlensaures Kalium und Aetzkali zu sättigen vermögen, schloss, dass dasselbe ausser Kaliumoxyd noch einen anderen Bestandtheil, wahrscheinlich Wasser, enthalten müsse. Die Beobachtung wurde von BERTHOLLET bestätigt, und GAY-LUSSAC und THENARD einerseits, DAVY andererseits bestimmten den Wassergehalt des Aetzkalis und Aetznatrons. Jetzt hat man erkannt, dass dasselbe nicht ein Hydrat oder eine Verbindung von Kali und Wasser, sondern ein Hydroxyd, die Verbindung des Kaliums mit der einwerthigen Atomgruppe, Hydroxyl, OH, ist.

Das Kaliumhydroxyd bildet sich, wenn Wasser durch metallisches Kalium zersetzt wird, indem Kalium an die Stelle von einem Atom Wasserstoff im Molekül Wasser tritt.

Man stellt das Aetzkali dar, indem eine Lösung von Kaliumcarbonat in 12 Thln. Wasser in einem eisernen Gefäss heiss mit Kalkbrei versetzt wird, bis

eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Säure keine Kohlensäure mehr entwickelt. Man muss das verdampfende Wasser ersetzen, da bei Vorhandensein geringerer Mengen Wasser, als 10 bis 12 Thle. auf 1 Thl. Kaliumcarbonat, die Zersetzung des letzteren nicht vollständig erfolgt, im Gegentheil eine concentrirte Aetzkalilauge dem kohlensauren Calcium Kohlensäure zu entziehen vermag [Liebig (25)]. Die Aetzkalilauge zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Man hebert sie desshalb rasch von dem zu Boden gesetzten kohlensauren Calcium ab in Flaschen, in welchen sie erkaltet oder dampft sie in einer Silberschale ein, bis das zurückbleibende Kaliumhydroxyd zu verdampfen beginnt. Für die Aufbewahrung der concentrirten Kalilauge in Flaschen ist zu berücksichtigen, dass dieselbe das Glas angreift.

Trocknes Aetzkali, *Kali causticum siccum*, erhält man, wenn man die Kalilauge solange eindampft, bis die Flüssigkeit, auf ein kaltes Metall ausgegossen, vollkommen zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Das geschmolzene Aetzkali, *Kali causticum fusum*, wird dargestellt, indem man das Eindampfen solange fortsetzt, bis der Inhalt der Schale bei einer die Rothgluth fast erreichenden Temperatur ruhig wie Oel fliesst. Dasselbe wird gewöhnlich in Stangenform (Lapisform), d. h. in Form bleistiftstarker Cylinder gebracht. Dies geschieht durch Aussgiessen in eine gusseiserne oder versilberte, messingene, zweitheilige Form, deren auf einander befestigte Theile eine Anzahl Hohlcylinder mit gemeinsamer Gussrinne bilden.

Das auf diese Weise dargestellte Aetzkali des Handels ist nicht chemisch rein. Ausser Wasser enthält es meistens Kaliumchlorid, sowie Kaliumsulfat, Kaliumsilicat und Thonerde. Von letzteren Stoffen kann man es durch Lösen in absolutem Alkohol befreien. Das durch Eindampfen der alkoholischen Lösung in einer Silberschale erhaltene feste Aetzkali enthält aber noch Spuren von Chlorkalium, Kaliumcarbonat und essigsaurem Kalium, welch letzteres durch Einwirkung des Kalis auf Alkohol entstanden ist.

Für technische Zwecke, besonders für die Seifenfabrikation, zersetzt man Holzasche, welche durchschnittlich etwa 12% Kaliumcarbonat enthält, mit Kalk.

Die Umwandlung von Kaliumsalzen in Aetzkali, das Kaustificiren derselben, lässt sich auch auf andere Weise erreichen als mit Hilfe von kohlensaurem Kalium und Aetzkalk. So erhält man ein reines Aetzkali, wenn man gepulvertes Kaliumsulfat in eine nicht allzu heisse, concentrirte Lösung von Bariumhydroxyd einträgt. Etwas überschüssiges Kaliumsulfat wird durch Zusatz von Barytwasser zersetzt. Die Lösung wird in einer Silberschale eingedampft, wobei etwa noch vorhandener Baryt durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft als Bariumcarbonat gefällt wird [Schubert (26)].

Wöhler (27) hat empfohlen, von dem leicht rein darzustellenden Kaliumnitrat auszugehen. Salpeter wird mit 2—3 Thln. Kupferblechschnitzeln in einem eisernen Tiegel auf Rothgluth erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgelaugt und die klare Lösung von den Kupferoxyden abgehebert.

Das Eindampfen der Aetzkalilösungen darf nicht in Gefässen aus kieselsäurehaltigen Materialien, wie Glas oder Porcellan, vorgenommen werden, da solche stark angegriffen werden. Man benutzt Geräthe aus Eisen oder besser aus Silber, da letzteres allein bei keiner Temperatur von den Alkalihydroxyden verändert wird, während sogar Gold und Platin bei Schmelzhitze und Luftzutritt in die höchsten Oxydationsstufen umgewandelt werden und mit dem Kali salzartige Verbindungen bilden.

Das reine geschmolzene Aetzkali ist ein weisser, spröder, krystallinischer Körper vom Vol.-Gew. 2·1 nach DALTON, 2·044 nach FILHOL. Es schmilzt unter Rothgluth zu einer wasserhellen, öligen Flüssigkeit, bei starker Rothgluth verflüchtigt es sich unzersetzt in weissen Dämpfen. Diese zerfallen nach STE. CLAIRE DEVILLE bei Weissgluth in Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff, auf welcher Zersetzung die Darstellung von Kalium nach GAY LUSSAC mit Hilfe von Eisen beruht, welch letzteres sich dabei mit dem Sauerstoff verbindet.

Die Bildungswärme des festen Kaliumhydroxyds (K, H, O) beträgt 104 Cal., die Lösungswärme (1 Mol. auf 200 Mol. Wasser) 12·46 Cal. (THOMSEN). Die Bildungswärme des Kaliumoxyds in wässriger Lösung (K_2, O, Aq) ist 164·56 Cal.

Die wässrige Lösung des Kaliumhydroxyds, die Kalilauge, ist stark ätzend und greift thierische und pflanzliche Stoffe an. Das feste Aetzkali zerfliesst an feuchter Luft. Die starke Wärmeentwicklung, welche beim Lösen in Wasser auftritt, deutet darauf hin, dass Hydrate des Kaliumhydroxyds entstehen.

Volumgewicht von Kalilaugen bei 15° (LUNGE ber.).

Spec. Gew.	BAUMÉ	TWADDELL	100 Gew.-Thle. enthalten		1 Cbcm. enthält Kilogrm.	
			K_2O	KOH	K_2O	KOH
1·007	1	1·4	0·7	0·9	7	9
1·014	2	2·8	1·4	1·7	14	17
1·022	3	4·4	2·2	2·6	22	26
1·029	4	5·8	2·9	3·5	30	36
1·037	5	7·4	3·8	4·5	39	46
1·045	6	9·0	4·7	5·6	94	58
1·052	7	10·4	5·4	6·4	57	67
1·060	8	12·0	6·2	7·4	66	78
1·067	9	13·4	6·9	8·2	74	88
1·075	10	15·0	7·7	9·2	83	99
1·083	11	16·6	5·8	10·1	29	109
1·091	12	18·2	2·9	10·9	100	119
1·100	13	20·0	10·1	12·0	111	132
1·108	14	21·6	10·8	12·9	119	143
1·116	15	23·2	11·6	13·8	129	152
1·125	16	25·0	12·4	14·8	140	167
1·134	17	26·8	13·2	15·7	150	178
1·142	18	28·4	13·9	16·5	159	188
1·152	19	30·4	14·8	17·6	170	203
1·162	20	32·4	15·6	18·6	181	216
1·171	21	34·2	16·4	19·5	292	228
1·180	22	36·0	17·2	20·5	203	242
1·190	23	38·0	18·0	21·4	214	255
1·200	24	40·0	18·8	22·4	226	269
1·210	25	42·0	19·6	23·3	237	282
1·220	26	44·0	20·3	24·2	248	295
1·231	27	46·2	21·1	25·1	260	309
1·241	28	48·2	21·9	26·1	272	324
1·252	29	50·4	22·7	27·0	284	338
1·263	30	52·6	23·5	28·0	297	353
1·274	31	54·8	24·2	28·9	308	368
1·285	32	57·0	25·0	29·8	321	385
1·297	33	59·4	25·8	30·7	335	398

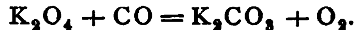
Spec. Gew.	Baumé	Twaddell	100 Gew.-Thle. enthalten		1 Cbcm. enthält Kilogrm.	
			K_2O	KOH	K_2O	KOH
1·308	34	61·6	26·7	41·8	349	416
1·320	35	64·0	27·5	32·7	363	432
1·332	36	66·4	28·3	33·7	377	449
1·345	37	69·0	29·3	34·9	394	469
1·357	38	71·4	30·2	35·9	410	487
1·370	39	74·0	31·0	36·9	325	506
1·383	40	76·6	31·8	37·8	440	522
1·397	41	79·4	32·7	38·9	157	543
1·410	42	82·0	33·5	39·9	472	563
1·424	43	84·8	34·4	40·9	490	582
1·438	44	87·6	35·4	42·1	509	605
1·453	45	90·6	36·5	43·4	530	631
2·468	64	93·6	37·5	44·6	549	655
1·483	47	96·6	38·5	45·8	571	679
1·498	48	99·6	39·6	47·1	593	706
1·514	49	102·8	40·6	48·3	615	731
1·530	50	106·0	41·5	49·4	635	756
1·546	51	109·2	42·5	50·6	655	779
1·563	52	112·6	43·6	51·9	681	811
1·580	53	116·0	44·7	53·2	706	840
1·597	54	119·4	45·8	54·5	731	870
1·615	55	123·0	47·0	55·9	759	905
1·634	56	126·8	48·3	57·5	789	940

Das Aetzkali erfährt vielfache Anwendung. In grosser Menge dient es zur Bereitung der weichen oder Schmierseifen; ferner zum Entfetten und Reinigen vegetabilischer Gespinnstfasern (Wolle wird davon gelöst), zur Darstellung von Oxalsäure aus Cellulose, überhaupt als Oxydationsmittel organischer Stoffe, zur Umwandlung von aromatischen Sulfosäuren in Phenole, zur Absorption von Kohlensäure in der organischen und unorganischen Analyse, als Trockenmittel für gewisse Gase und organische Flüssigkeiten, in fester Form *(lapis causticus)* als starkes Aetzmittel in der Chirurgie. Häufig kann es durch das billigere Aetznatron ersetzt werden.

Kaliumsuperoxyd, K_2O_4. Beim Erhitzen von Kalium in trockener Luft oder Sauerstoff entzündet es sich bei 60° bis 80° und verbrennt zu gelbem Superoxyd, wie Gay-Lussac und Thenard zuerst beobachtet haben. Vernon Harcourt (28) untersuchte diesen Körper genauer und stellte seine richtige Zusammensetzung fest. Reines Kalium wird in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben aus schwer schmelzbaren Glase geschmolzen. Wenn man nun den Stickstoff durch langsam zugeleitete Luft verdrängt, so färbt sich das Kalium zuerst dunkelblau, beginnt dann zu erglühen und unter stetiger Absorption von Sauerstoff bilden sich mattweisse Auswüchse, bis nach einigen Stunden alles Metall in ein gelbes, amorphes Pulver verwandelt ist, das noch einige Zeit lang im Sauerstoffstrom erhitzt wird.

Das Kaliumsuperoxyd hat die Farbe des Bleichromats, es erweicht bei 280° und schmilzt bei Rothgluth zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim Erkalten in Blättern erstarrt. Bei Weissgluth zerfällt es in Kaliumoxyd und Sauerstoff. An feuchter Luft zerfliesst es unter Sauerstoffentwicklung. In Wasser löst es sich

unter starker Wärmeentwicklung, indem es sich damit in Aetzkali, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff zersetzt. Es wirkt stark oxydirend. Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd entsteht Kaliumcarbonat und Sauerstoff:



$$K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2.$$

Mit Phosphor und Schwefel entsteht unter heftiger Reaction phosphorsaures bezw. schwefelsaures Kalium; es oxydirt unter Feuererscheinung Kalium, Arsen, Antimon, Zink und andere Metalle und ohne Entzündung Wismut, Blei, Eisen und Silber.

Nach HARCOURT existirt auch ein weisses Dioxyd, K_2O_2, und LUPTON (29) hat die Oxyde K_8O_5, K_4O_3 und K_6O_4 beschrieben. Diese bei Einwirkung von Luft auf etwa 65° warmes Kalium entstehenden Oxyde sind wahrscheinlich Gemische von Kaliumoxyd und Kaliumdioxyd: $(3K_2O + K_2O_2)$, bezw. $(K_2O + K_2O_2)$, bezw. $(2K_2O + K_2O_2)$. Ein solches Gemisch ist das blaue Oxyd, welches sich auf der frischen Schnittfläche des Kaliums an der Luft bildet.

Nach SCHÖNE (30) entsteht eine Lösung des Kaliumdioxyds durch Vermischen aequivalenter Mengen Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum erhält man Kaliumsuperoxyd, K_2O_4, und das Hydrat $KHO + H_2O$.

Beim Verdampfen einer Lösung, welche auf 1 Mol. KHO mehr als 3 Mol. H_2O_2 enthält, bekam SCHÖNE eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_2H_4O_6$ oder $K_2O_2, 2H_2O$. Der Körper zersetzt sich zwischen —10 und 50° im Sinne der Gleichung



$$3K_2H_4O_6 = 3O_2 + K_2O_4 + 4(KHO, H_2O).$$

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

Das Kalium verbindet sich mit Schwefel, sei es auf trocknem, sei es auf nassem Wege, nach mehreren Verhältnissen.

Kaliummonosulfid, Einfach-Schwefelkalium, K_2S, bildet sich auf mancherlei Weise. BERZELIUS (31) stellte es dar durch Erhitzen von trocknem Kaliumsulfat in einer Wasserstoffgasatmosphäre. Es entsteht eine schwarze, geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten hell zinnoberroth und krystallinisch erscheint.



$$K_2SO_4 + 8H = K_2S + 4H_2O.$$

Da das Schwefelkalium Silicate angreift, so enthält die Masse bei Ausführung des Versuchs in Porcellan- oder Glasröhren immer kieselsaures Kalium. Auch bilden sich Polysulfide, und es ist während des Versuchs das Entweichen von Schwefelwasserstoffgas bemerkbar.

Das Kaliumsulfat kann auch durch Glühen mit Kohle im Tiegel reducirt werden:



$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO.$$

BERTHIER (32) empfiehlt, etwas mehr als 4 Aequivalente Kohlenstoff anzuwenden. Bei Rothgluth ist die Zersetzung unvollständig. BAUER (33) hat durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Aequivalent Sulfat und 5 Aequivalent Kohle ein rothbraunes Sulfid erhalten, welches aber Polysulfide enthielt. Bei Anwendung einer ungenügenden Menge Kohle bildet sich nach WITTSTOCK (34) ein Gemisch von Polysulfid und Kaliumcarbonat. Auch mittelst Kohlenoxyds kann die Reduction des Kaliumsulfats ausgeführt werden.

Wenn man Kaliumsulfat durch einen starken Ueberschuss fein zertheilter Kohle reducirt, so erhält man eine schwarze Masse, welche an der Luft mit grösster Leichtigkeit Feuer fängt, den sogen. Pyrophor von GAY-LUSSAC. Man

glüht ein Gemisch von 27 Thln. Kaliumsulfat und 15 Thln. vorher ausgeglühtem Russ, so lange als sich Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickeln. Die ausserordentliche Brennbarkeit dieses Pyrophors rührt einmal davon her, dass die poröse Masse Luft auf ihrer Oberfläche verdichtet, sodann auch von der Anwesenheit von Kaliummono- und -polysulfid und Kali, welche Stoffe in Folge ihrer Oxydation bezw. Wasseraufnahme eine Temperaturerhöhung bewirken. Der weniger leicht entzündliche Pyrophor von HOMBERG wird durch Glühen von Kaliumalaun mit Russ oder einer organischen Substanz, wie Zucker, erhalten.

Das Kaliummonosulfid ist krystallinisch, an feuchter Luft zerfliesslich und löst sich unter starker Erwärmung in Wasser auf.

Auf nassem Wege stellt man das Sulfid folgendermaassen dar. Man theilt eine Lösung von Kaliumhydroxyd in zwei gleiche Theile und sättigt die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff. Es bildet sich Kaliumhydrosulfid.



$$KHO + 2H_2S = KHS + 2H_2O.$$

Auf Zusatz der anderen Hälfte Kalilauge entsteht Kaliumsulfid.



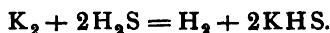
$$KHS + KHO = K_2S + H_2O.$$

Die Lösung des Monosulfids ist, wenn die Luft keinen Zutritt hat, farblos; sie ist sehr ätzend. Durch Eindampfen derselben im Vacuum bei niedriger Temperatur scheiden sich vierseitige Säulen von der Zusammensetzung $K_2S + 5H_2O$ ab [SCHÖNE (35)]. Dieselben verlieren im Vacuum oder beim Erhitzen auf 150° $3H_2O$. Die Lösung färbt sich an der Luft gelb, indem Schwefelwasserstoff entweicht, Sauerstoff und Kohlensäure aufgenommen werden: es entsteht Kaliumthiosulfat und Kaliumcarbonat. Dabei wird auch Schwefel ausgeschieden, der sich mit dem Monosulfid zu einem höheren Sulfid verbindet.

Auf Zusatz einer Säure wird das Monosulfid zersetzt, indem Schwefelwasserstoff frei wird. Da aber fast stets Polysulfid zugegen ist, so trübt sich die Lösung durch sich ausscheidenden Schwefel. Man kann indessen das Polysulfid zersetzen, indem man die Lösung mit Kupfer oder Silber schüttelt, welche Metalle sich mit dem überschüssigen Schwefel verbinden.

Die Lösung des Monosulfids löst metallisches Eisen oder Eisenoxyd unter intensiver Grünfärbung. Es bildet sich wahrscheinlich ein leieht lösliches Doppelsulfid, welches in Berührung mit Luft zersetzt wird (SELMI).

Kaliumhydrosulfid, Kaliumsulfhydrat, KHS. GAY-LUSSAC und THENARD (36) erhielten diese Verbindung durch Erhitzen von Kalium in trocknem Schwefelwasserstoffgas. Dabei wird ein Molecul des letzteren zersetzt, um unter Freiwerden von Wasserstoff Schwefelkalium zu bilden, welch letzteres sich mit einem zweiten Molekül Schwefelwasserstoff verbindet:



$$K_2 + 2H_2S = H_2 + 2KHS.$$

Leichter erhält man den Körper nach BERZELIUS (37) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumcarbonat bei Rothgluth, wobei Kohlensäure und Wasser entweichen:



$$K_2CO_3 + 2H_2S = 2KHS + H_2O + CO_2.$$

Gewöhnlich stellt man das Kaliumhydrosulfid auf nassem Wege dar, indem man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt. Wenn die concentrirte wässrige Lösung im luftverdünnten Raume über Aetzkalk oder Chlorcalcium verdunstet wird, so scheiden sich farblose, glänzende, rhomboëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $2KHS + H_2O$ aus [SCHÖNE (35)].

Das wasserfreie Hydrosulfid ist in geschmolzenem Zustande schwarzroth, er-

kaltet weiss. Es krystallisirt in Prismen, welche an der Luft zerfliessen und stark alkalisch sind. Es löst sich auch leicht in Alkohol.

Die wässrige Lösung des Sulfhydrats entwickelt, entgegen älteren Angaben, beim Erhitzen, nach DRECHSEL (38) schon bei 70°, Schwefelwasserstoff. Beim Durchleiten eines inerten Gases entweicht der gesammte disponible Schwefelwasserstoff, und es bleibt eine Lösung von Kaliummonosulfid [GERNEZ (39)]. Dasselbe tritt ein beim Eindampfen einer Lösung des Sulfhydrats.

Durch die Einwirkung der Luft färbt die Lösung des Kaliumhydrosulfids sich gelb in Folge der Bildung höherer Sulfide. Bei fernerer Einwirkung der Luft wird die Lösung farblos, indem sich Kaliumthiosulfat bildet.

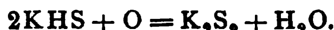
Wenn man die wässrige Lösung der Elektrolyse unterwirft, so zeigt sich am negativen Pol Wasserstoff und Kali, am positiven Schwefelwasserstoff [BUNGE (40)].

Eine Lösung von Kaliummonosulfid unterscheidet sich von einer solchen des Hydrosulfids durch folgende Merkmale. Die letztere löst Schwefel auf unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, da die entstehenden Polysulfide sich nicht mit Schwefelwasserstoff verbinden. Beim Monosulfid ist dies, wenn Schwefel darin aufgelöst wird, nicht der Fall. Aus einer neutralen Lösung von Mangansulfat oder einem Kupfer- oder Bleisalze wird durch das Sulfhydrat das Metallsulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas gefällt, durch das Monosulfid ohne eine solche: $2KHS + MnSO_4 = MnS + K_2SO_4 + H_2S$


$$K_2S + MnSO_4 + MnS + K_2SO_4.$$

Metallisches Silber schwärzt sich bei weitem rascher in einer Lösung des Sulfhydrats, als in einer solchen des Kaliummonosulfids.

Kaliumbisulfid, K_2S_2. Wenn die alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid der Luft ausgesetzt wird, bis sie an der Oberfläche in Folge der Ausscheidung von Kaliumthiosulfat sich zu trüben beginnt, so enthält sie Kaliumbisulfid:


$$2KHS + O = K_2S_2 + H_2O.$$

Durch Verdampfen der Lösung im Vacuum kann man das Bisulfid in festem Zustande erhalten.

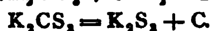
Nach GEIGER erhält man die Verbindung in Form einer gelbrothen zerfliesslichen Masse, wenn man 2 Aeq. Kaliumbisulfat mit 7 Aeq. oder mehr Kohle erhitzt, nach BERZELIUS durch Erhitzen eines Gemisches von 4 Aeq. Kaliumcarbonat mit etwas weniger als 7 Aeq. Schwefel.

Die wässrige Lösung ist gelb und wird an der Luft zu Kaliumthiosulfat oxydirt, ohne dass Schwefel sich ausscheidet: $K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3$. Säuren zersetzen die Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel.


$$K_2S_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2S + S.$$

Kaliumtrisulfid, K_2S_3, entsteht nach BERZELIUS, wenn Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes Kaliumcarbonat geleitet wird. Nach SCHÖNE bildet sich dabei zunächst Kaliumsulfocarbonat, welches sich sodann in Kaliumtrisulfid und Kohle zersetzt:


$$2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2$$


$$K_2CS_3 = K_2S_3 + C.$$

Einfacher ist es, ein Gemisch von 100 Thln. Kaliumcarbonat mit 58·22 Thln. Schwefel auf Dunkelrothgluth zu erhitzen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Produkt enthält indessen stets etwas Kaliumsulfat.

Es entsteht ferner, wenn man Schwefelwasserstoffgas über stark glühendes Kaliumsulfat leitet. Das Trisulfid enthält dann immer etwas Schwefel.

Rein erhält man das Trisulfid durch Erhitzen des Kaliumtetrasulfids auf über 800°.

Das Kaliumtrisulfid bildet eine gelbbraune Masse, die in geschmolzenem Zustande schwarz ist. Die Verbindung ist bei 900° beständig, verliert erst bei Weissgluth Schwefel (BERZELIUS). Sie ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol. Die braune, wässrige Lösung geht an der Luft in eine farblose Lösung von Kaliumthiosulfat über, indem sich Schwefel abscheidet.



$$K_2S_3 + O_3 = K_2S_2O_3 + S.$$

Säuren zersetzen die Lösung unter Fällung von 2 Atomen Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff.

Kaliumtetrasulfid, K_2S_4, wird erhalten, indem man über glühendes Kaliumsulfat so lange Schwefelkohlenstoffdampf leitet, als sich Kohlensäure entwickelt. Ferner bildet es sich, wenn man Kaliumcarbonat mit einem Ueberschuss von Schwefel (1 zu 2 Thln.) schmilzt und durch fortgesetztes Glühen den Ueberschuss von Schwefel verjagt und sodann das dabei entstandene Kaliumsulfat durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff bei Glühhitze reducirt.

Er ist eine rothbraune, krystallinische Masse, welche bei 800° bis 900° in Kaliumtrisulfid und Schwefel zerfällt.

Durch Kochen einer Lösung von Kaliummonosulfid mit der berechneten Menge Schwefel und Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum erhält man nach SCHÖNE dünne, orangerothe Blättchen von der Zusammensetzung $K_2S_4 + 2H_2O$, die in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Auf Zusatz von 90 grädigem Alkohol zu der wässrigen Lösung des Tetrasulfids scheidet sich ein rothbraunes Oel aus, welches sich allmählich in prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $K_2S_4 + 8H_2O$ verwandelt (SABATIER).

Kaliumpentasulfid, K_2S_5, entsteht immer, wenn eins der niedrigeren Sulfide mit Schwefel so lange erhitzt wird, bis der Ueberschuss des freien Schwefels verjagt ist, nach SCHÖNE nicht über 600°. Ferner erhält man die Verbindung, wenn Kaliumcarbonat in trocknem Schwefelwasserstoffgas zum Schmelzen erhitzt wird, worauf Schwefel zugesetzt und noch einige Zeit hindurch im Schwefelwasserstoffgasstrom erhitzt wird.

Durch Erhitzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel bildet sich ein Gemenge von Kaliumpentasulfid und Kaliumthiosulfat, event. auch Kaliumsulfat. Die letzteren beiden Salze kann man durch Alkohol, in welchem das Pentasulfid löslich ist, von diesem trennen.

Auf nassem Wege erhält man Kaliumpentasulfid durch Erhitzen einer Lösung von Kaliumcarbonat mit Schwefel. Es bildet sich dabei auch Thiosulfat (FORDOS und GÉLIS). Ferner entsteht es durch Digeriren einer Lösung eines niedrigeren Sulfids mit Schwefel (BERZELIUS), nach DRECHSEL (38) auch wahrscheinlich durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Kaliumsulfhydrats mit Wasserstoffpersulfid.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass mit dem Steigen des Schwefelgehalts der Kaliumsulfide die Zersetzungstemperatur derselben abnimmt. Kaliumpentasulfid existirt nur unterhalb 600°, das Tetrasulfid unter 800°, während das Trisulfid bei 900° zersetzt wird. Hiernach ist die Temperatur bei Darstellung eines gewünschten Sulfids durch Zusammenschmelzen von Kaliummonosulfid mit Schwefel zu bemessen.

Das Kaliumpentasulfid bildet eine rothe, durchscheinende Masse, die beim Erhitzen schmilzt. Beim Schmelzen im Wasserdampf zersetzt sie sich, indem sich Kaliumsulfat bildet (DRECHSEL).



$$K_2S_5 + 4H_2O = K_2SO_4 + 4H_2S$$

Das Pentasulfid löst sich in seinem doppelten Gewicht kaltem Wasser unter Wärmeabsorption. Es ist auch löslich in Alkohol. Die braune wässrige Lösung oxydirt sich langsam an der Luft, indem sich Schwefel ausscheidet und Kaliumthiosulfat und -carbonat entstehen. Säuren scheiden unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung vier Atome Schwefel des Pentasulfids in Form von Schwefelmilch aus.

Schwefelleber (*Hepar sulfuris*). Durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kalium mit Schwefel entstehen unter Entwicklung von Kohlensäure leberbraune Massen, welche die älteren Chemiker für eine Verbindung von Kali mit Schwefel (*Kali sulfuratum*) hielten. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefels bildet sich Kaliumtri- oder -pentasulfid neben Kaliumthiosulfat:



$$\text{I.}\quad 3K_2CO_3 + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$$



$$\text{II.}\quad 3K_2CO_3 + 12S = 2K_2S_5 + H_2S_2O_3 + 3CO_2$$

Da das Kaliumthiosulfat in höherer Temperatur sich zersetzt, indem sich Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat bilden:



$$4K_2S_2O_3 = K_2S_5 + 3K_2SO_4,$$

so ist je nach der Temperatur auch das letztere Salz theilweise oder ausschliesslich neben dem Polysulfid vorhanden.

Die Gleichung I verlangt auf 1 Thl. Schwefel 1·73 Thle. Kaliumcarbonat, die Gleichung II 1·09 Thle. Die meisten Pharmakopöen schreiben vor, auf 1 Thl. Schwefel 2 Thle. kohlensaures Kalium anzuwenden.

Die Schwefelleber ist eine bräunliche, häufig etwas grünliche Masse; die an der Luft zerfliesst und Kohlensäure absorbirt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Masse ist in Wasser völlig löslich, in 90grädigem Weingeist unter Zurücklassung des Kaliumthiosulfats und -sulfats. War bei der Darstellung nicht hinreichend stark erhitzt, so bleibt Schwefel zurück. Durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Säuren scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel in fein vertheiltem Zustande als sogen. Schwefelmilch *(Lac sulfuris)* ab. Die Schwefelleber wird zu Bädern und zum Waschen gegen Hautkrankheiten, Flechten u. dergl., selten in kleinen Gaben innerlich, verwendet.

Sulfosalze. Ebenso wie das Kaliumhydroxyd mit Säuren zu Salzen unter Wasseraustritt sich vereinigt, so bildet auch Kaliumhydrosulfid mit Sulfosäuren Sulfosalze.

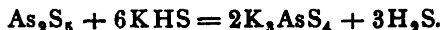
Kaliumsulfarseniat, K_3AsS_4, entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung von arsensaurem Kalium geleitet wird.



$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Wenn die Lösung im luftverdünnten Raum eingedampft wird, so scheidet sich eine gelbliche Masse aus, die nicht völlig getrocknet werden kann. An der Luft scheiden sich allmählich tafelförmige Krystalle aus.

Auch wenn Arsenpentasulfid in Kaliumsulfhydratlösung aufgelöst wird, bildet sich das Salz:



$$As_2S_5 + 6KHS = 2K_3AsS_4 + 3H_2S.$$

Beim Eindampfen wird die Masse syrupartig. Auch durch Alkohol wird ein öliges Liquidum ausgeschieden, welches bei gelindem Trocknen krystallinisch wird. Aus den Untersuchungen Berzelius' geht hervor, dass diese Körper auch Pyrosulfarsensaures Kalium, $K_4As_2S_7$, enthalten können.

Kaliummetasulfarseniat, $KAsS_3$, bleibt in Lösung, wenn das vorige Salz mittelst Alkohol ausgefällt worden ist. Es ist nicht in festem Zustande bekannt, da die Lösung beim Eindampfen sich zersetzt (Berzelius).

Kaliumsulfarsenit, K_3AsS_3, bildet sich beim Auflösen von Arsentrisulfid in Kaliumsulfhydrat: $As_2S_3 + 6KHS = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$. Die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Kochen von Arsentrisulfid mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat entsteht ein kermesfarbiges Salz. Die Verbindungen sind nicht genau untersucht.

Kaliumpyrosulfarsenit, $K_4As_2S_5$, entsteht, wenn Arsentrisulfid in einer Lösung von Kaliummonosulfid aufgelöst wird.



$$As_2S_3 + 2K_2S = K_4As_2S_5.$$

Die Sulfantimoniate des Kaliums sind nicht genau bekannt.

Kaliumselenid. Die Verbindungen des Selens mit Kalium sind im allgemeinen den Sulfiden analog; sie sind aber wenig genau bekannt. Aus den Untersuchungen von Berzelius heben wir das folgende hervor.

Man erhält Selenkalium durch Reduction des Kaliumseleniats oder -selenits mittelst Kohle oder Wasserstoff bei Rothglut.

Beim Zusammenschmelzen von Kalium und Selen tritt eine heftige Reaction ein, wobei ein stahlgrauer Körper sublimirt, der sich mit rother Farbe im Wasser

löst. Die Lösung zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von Selen. Säuren entwickeln Selenwasserstoff.

Beim Schmelzen von Aetzkali mit Selen bildet sich eine dunkelbraunrothe Masse, ein Gemisch von Selenkalium und selenigsaurem Kalium.

Dasselbe Gemisch entsteht beim Erhitzen von kohlensaurem Kalium und Selen unter Kohlensäureentwicklung. Die Masse ist in Wasser löslich.

Kochende Kalilauge löst Selen mit dunkelbrauner Farbe. Die Lösung ist der Schwefelleberlösung analog. Säuren fällen aus derselben Selen. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich ein braunes Pulver aus, welches sich in wenig Wasser löst. Auf Zusatz von mehr Wasser scheidet sich Selen aus der Lösung ab.

Kaliumtellurid. Tellur verbindet sich mit Kalium unter Lichtentwicklung. Die gleiche Verbindung, wohl K_2Te, entsteht beim Erhitzen von 100 Thln. telluriger Säure, 20 Thle. Kali und 10 Thle. Kohle. Das Tellurid löst sich mit rother Farbe in Wasser. Durch Einwirkung der Luft wird aus der wässrigen Lösung Tellur abgeschieden. Salzsäure entwickelt daraus Tellurwasserstoff (H. DAVY). Nach BERZELIUS existiren auch Polytelluride.

Verbindungen mit den Elementen der Stickstoff- und Phosphorgruppe.

Kaliumamid, KNH_2. Wenn Kalium in trockenem Ammoniakgas geschmolzen wird, so wird in dem NH_3 zunächst ein Atom Wasserstoff durch K vertreten. Es bildet sich eine grüne, geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten dunkelolivgrün und krystallinisch ist. Das Vol.-Gew. ist 1·094. Die Verbindung leitet die Elektricität nicht, schmilzt etwas oberhalb 100°, entzündet sich im Sauerstoff, indem Stickstoff frei wird und Kaliumhydrat entsteht. Mit Wasser tritt Zersetzung in Kaliumhydrat und Ammoniak ein. Der Körper muss unter Steinöl aufbewahrt werden (GAY-LUSSAC und THENARD).

Kaliumnitrid, Stickstoffkalium, K_3N, entsteht aus der vorigen Verbindung beim Erhitzen derselben auf Rothgluth:



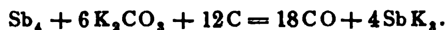
$$3NH_2K = NK_3 + 2NH_3.$$

Das Kaliumnitrid ist dunkelgrau, fast schwarz. Bei sehr hoher Temperatur sublimirt es zum Theil und wird schwarz. Es ist ein Leiter der Elekricität, entzündet sich von selbst an der Luft und brennt mit rother Flamme. Mit Wasser giebt es Kaliumhydroxyd und Ammoniak. In der Wärme verbindet es sich mit Schwefel und mit Phosphor (GAY-LUSSAC und THENARD).

Kaliumphosphid. Kalium und Phosphor vereinigen sich beim Erwärmen beider Körper unter Steinöl oder in einer Stickstoffathmosphäre zu einer dunkelgelben Masse [MAGNUS (44)]. Bei Ueberschuss von Phosphor ist die Verbindung chokoladebraun. Beim Erhitzen von Kalium in gasförmigem Phosphorwasserstoff tritt die Verbindung unter Lichtentwicklung ein, indem Wasserstoff frei wird [GAY-LUSSAC (44)]. Durch Erhitzen von Kalium mit Phosphor im Wasserstoffgasstrome erhält man krystallinisches, kupferrothes, metallglänzendes Phosphorkalium (H. ROSE). Das Phosphorkalium verbrennt, an der Luft erhitzt, zu phosphorsaurem Kalium. Mit Wasser entsteht Kaliumhypophosphit und Phosphorwasserstoff, PH_3.

Arsenkalium. Arsen verbindet sich mit Kalium beim Zusammenschmelzen der Elemente unter Wärmeentwicklung. Mit Wasser zersetzt sich die braune, amorphe Masse in Kalihydrat, gasförmigen und festen Arsenwasserstoff, welch letzterer Körper sich in braunen Flocken ausscheidet. Beim Schmelzen von Arsen nnd Kalihydrat bildet sich unter Entweichen von Wasserstoff eine braune Masse, welche Arsenkalium und arsensaures Kalium enthält. Dieselbe entwickelt mit Wasser Arsenwasserstoff, während im Rückstand Kalihydrat, arsensaures Kalium und Arsen sich befinden. Bei Feststellung dieser Reaction kam GEHLEN in Folge der Einathmung des äusserst giftigen Arsenwasserstoffs ums Leben.

Antimonkalium und Wismutkalium entstehen durch Zusammenschmelzen der Elemente oder wenn die Metalle oder deren Oxyde, mit Kaliumcarbonat und Kohle gemengt, einer heftigen Rothglut ausgesetzt werden.



$$Sb_4 + 6K_2CO_3 + 12C = 18CO + 4SbK_3.$$

Die Verbindungen mit Antimon und Wismut sind weissgrau gefärbt, besitzen Metallglanz und liefern mit Wasser Kaliumhydroxyd, metallisches Antimon bezw. Wismut und Wasserstoffgas:



$$2SbK_3 + 6H_2O = 6KHO + 2Sb + 3H_2.$$

Verbindungen mit Kohlenstoff, Bor und Silicium.

Kohlenstoffkalium. Nach BERZELIUS ist die schwarze Masse, welche bei der Darstellung des Kaliums nach BRUNNER's Methode in der Retorte zurückbleibt, ein Kaliumcarbür. Mit Wasser zersetzt der Körper sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff, und die Lösung enthält Kaliumcarbonat und organische Verbindungen, während Kohlenstoff zurückbleibt. Die schwarze, bei der Darstellung des Kaliums überdestillirende Masse ist nach BERZELIUS ein ähnliches Carbür.

BRODIE (45) hat indessen gezeigt, dass die schwarze Masse eine Verbindung von Kohlenoxyd und Kalium ist, K_2CO, welche von LIEBIG durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium entdeckt worden ist. Wird dieser Körper anhaltend mit Weingeist gewaschen, so verwandelt er sich, wie BERZELIUS und WÖHLER zuerst beobachtet haben, in ein rothes Pulver, den von HELLER rhodizonsaures Kalium genannten Körper, dem die Zusammensetzung $C_5H_2K_2O_6$ zugeschrieben wurde. Durch vorsichtiges Behandeln der schwarzen Masse mit Wasser hat GMELIN gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_5K_2O_5$ erhalten, welche krokonsaures Kalium genannt werden. NIETZKI und BENCKISER (46) haben kürzlich nachgewiesen, dass diese Körper in naher Beziehung zu Hydroxylsubstitutionsproducten des Benzols und Chinons stehen. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium entsteht hauptsächlich Hexaoxybenzolkalium, $C_6(OK)_6$, und Tetraoxychinonkalium, $C_6(OK)_4O_2$; aus diesem entsteht leicht krokonsaures Kalium. Das rhodizonsaure Kalium ist nach NIETZKI und BENCKISER Dioxydichinoylkalium: $C_6(OK)_2(O_2)_2$ (vergl. Art. Kohlenoxydkalium).

Borkalium. Wenn man Borsäure mit Kalium reducirt, so entsteht eine braune Masse, die mit Wasser Wasserstoff entwickelt, wohl in Folge eines Gehaltes an Kalium.

Siliciumkalium, entsteht auf ähnliche Weise durch Reduction von Kieselsäure mittelst Kaliums. Die braune Masse zersetzt das Wasser, indem sich unter Wasserstoffentwicklung Kieselsäure ausscheidet (BERZELIUS).

Borstickstoffkalium erhält man nach BALMAIN (47), wenn man ein Gemisch von 7 Thln. Borsäureanhydrid mit 20 Thln. Cyankalium auf Weissglut erhitzt. Es entsteht eine weisse, leichte, unschmelzbare Masse, welche in Wasser und kalter Kalilauge unlöslich ist. Siedendes Königswasser entzieht derselben Kalium und es bleibt Stickstoffbor. Wird der Körper im Wasserdampf oder mit wasserabgebenden Stoffen geglüht, so entweicht Ammoniak, und es bleibt Kali und Borsäure.

Siliciumstickstoffkalium ist ein den vorigen ähnlicher, durch Erhitzen von Kieselsäure mit Cyankalium entstehender Körper.

Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorkalium, KCl. Dies Salz kommt in relativ geringer Menge im Meerwasser und in gewissen Salzsoolen vor. Es bildet in Doppelverbindung mit andern Chloriden den wichtigsten Bestandtheil der sogen. Abraumsalze des Stassfurter Steinsalzlagers. Der Hauptbestandtheil desselben ist das Mineral Carnallit, Chlormagnesium-Chlorkalium, $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$. Chlorkalium allein als

Mineral Sylvin genannt, kommt in grosser Menge in dem Abraumsalzlager von Kalusz, in geringer Menge auch in dem von Stassfurt vor. In der Pflanzenasche, also auch in der rohen Potasche, in Rübenmelasse, im Kelp, der Asche von Seepflanzen, findet sich ebenfalls Chlorkalium.

Darstellung. In chemisch reinem Zustande erhält man das Chlorkalium durch Neutralisiren einer Lösung von reinem Kaliumcarbonat mit reiner Salzsäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Die grösste Menge des von den Gewerben gebrauchten Chlorkaliums wird aus den Stassfurter Abraumsalzen gewonnen (48). Die Darstellung beruht auf der Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser, der leichteren Löslichkeit desselben im Vergleich zu Steinsalz und Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), der Löslichkeit desselben in Chlormagnesiumlauge und darauf, dass Chlorkalium in kaltem Wasser schwerer löslich ist als Chlornatrium.

Am meisten wird die sogen. Süsswasserlösungsmethode angewendet. Das Abraumsalz, welches von der Bergbehörde den Fabriken mit einem bestimmten Gehalt an Chlorkalium (16 Proc.) geliefert wird, kommt in Stücken oder gemahlen in einen Kessel mit Siebdoppelboden, wo es mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Wasser, das vorher zum Auswaschen von Chlorkalium gedient hatte, übergossen wird. Dann wird Dampf von 120° eingeleitet, wobei die grösste Menge Steinsalz und Kieserit ungelöst bleibt. Die warme Lösung, welche im Durchschnitt 10 % Chlorkalium, 6—7 % Chlornatrium, 15—16 % Chlormagnesium und 4 % Magnesiumsulfat enthält, kommt in Krystallisirgefässe und scheidet während des Erkaltens bei 60—70° zunächst Kieserit, Anhydrit ($CaSO_4$) und einen Theil Kochsalz aus; später krystallisirt 65—75 proc. Chlorkalium aus. Die Mutterlauge wird in eisernen Pfannen mit seitlicher Feuerung oder mit Dampfheizung concentrirt. Ein dabei sich ausscheidendes Gemenge von Kochsalz, Magnesiumsulfat und Chlorkalium wird herausgesaugt; es ist das sogen. Fisch- oder Bühnensalz, welches als Düngemittel Verwendung findet. Beim Erkalten lässt die conc. Lauge fast alles Chlorkalium in Form von Carnallit ausfallen. Dieser wird in Mengen von etwa 3 Tonnen in wenig heissem Wasser gelöst, worauf beim Erkalten die grösste Menge Chlorkalium auskrystallisirt. Dieses, sowie das vorher gewonnene Chlorkalium wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser (Decken) von Chlornatrium und Chlormagnesium befreit und dann getrocknet. Dies geschieht durch Centrifugiren und Darren oder meistens durch Erhitzen im Flammofen. Man erhält so eine Waare von 80—98 % Chlorkalium. Die Mutterlauge, welche wesentlich Chlormagnesium und etwas Brommagnesium enthält, wird auf Chlormagnesium und Brom verarbeitet. Aus den Löserückständen von der ersten Behandlung des Abraumsalzes mit Wasser gewinnt man Kieserit und Natriumsulfat.

Nach der Laugenlösungsmethode wird das Abraumsalz mit erhitzter Chlormagnesiumlösung in mit mechanischem Rührwerk ausgestatteten Gefässen behandelt. Der Carnallit löst sich leicht in der Chlormagnesiumlösung, während Steinsalz und Kieserit ungelöst zurückbleiben. Aus der abgezogenen Lauge scheidet sich beim Erkalten Carnallit aus, welcher, wie vorhin erwähnt, behandelt wird. Er liefert ein 98—99 proc. Chlorkalium. Die Mutterlauge wird zur Auslaugung neuer Mengen Abraumsalz verwendet.

In Kalusz, wo wesentlich Sylvin im Gemisch mit Steinsalz verarbeitet wird, ist die Chlorkaliumgewinnung einfacher. Die Sylvinerze werden so gattirt, dass sie etwa 24 Proc. Chlorkalium enthalten, und dann mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium und Chlornatrium erhitzt. Die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser ist in höheren Temperaturen ungefähr dieselbe wie in niedrigen, während das Chlorkalium in der Wärme bedeutend löslicher ist als in der Kälte. Infolge dessen löst die Lauge beim Erhitzen wesentlich nur Chlorkalium auf, das sich beim Erkalten in sehr reinem Zustande wieder ausscheidet. Die Mutterlauge wird wiederholt zum Lösen benutzt.

Da, wo Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen wird, besonders in den »Salzgärten« an der West- und Südküste Frankreichs, kann die Mutterlauge von der Kochsalzkrystallisation zur Gewinnung von Chlorkalium und Natriumsulfat benutzt werden. Dieselbe wird nach dem Verfahren von GIRAUD in cementirten Bassins aufbewahrt, wo während des Sommers ein Gemisch von schwefelsaurem Magnesium und Kochsalz, während des Winters nur ersteres auskrystallisirt.

Die Mutterlauge von diesem sogen. »*Sel mixte*« wird eingedampft; während der Verdampfung ausgeschiedenes Mischsalz wird entfernt. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich Carnallit aus, der wie vorhin zerlegt wird. Wenn man die vom Magnesiumsulfat abgegossene Mutterlauge mit einer heissen Lösung von Chlormagnesium versetzt, so fällt sofort ein Niederschlag von Magnesiumsulfat und Kochsalz aus. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann Carnallit aus.

Eigenschaften. Das Chlorkalium krystallisirt wie das Kochsalz in farblosen regulären Würfeln, schmeckt salzig, ist in der Glühhitze, nach CARNELLEY (49) bei 738°, schmelzbar und etwas flüchtig. Das Vol.-Gew. ist nach JOULE und PLAYFAIR 1·978, bezogen auf Wasser von 4°.

Nach MULDER lösen 100 Thle. Wasser bei

10°	32·0 Thle.	60°	45·5 Thle.
15°	33·4 „	70°	48·3 „
20°	34·7 „	80°	51·0 „
30°	37·4 „	90°	53·8 „
40°	40·1 „	100°	56·6 „
50°	42·8 „		

Trägt man pulverisirtes Chlorkalium in das vierfache Gewicht Wasser ein, so tritt eine Temperaturerniedrigung von 11·4° ein; die Lösungswärme des Moleküls KCl beträgt nach VON RECHENBERG (50) — 4421 bis — 4434 Calorien. Kochsalz erniedrigt die Temperatur des Wassers unter gleichen Umständen nur um 1·9°. Man kann dies Verhalten zu einer annähernden Bestimmung des Kalium- und Natriumchlorids in einem Gemisch der Salze benutzen.

Volumgewicht von Chlorkalium-Lösungen bei + 15°.

Vol.-Gew.	Proc. KCl	Vol.-Gew.	Proc. KCl.	Vol.-Gew.	Proc. KCl
1·00650	1	1·06580	10	1·12179	18
1·01300	2	1·07271	11	1·12894	19
1·01950	3	1·07962	12	1·13608	20
1·02600	4	1·08652	13	1·14348	21
1·03250	5	1·09345	14	1·15088	22
1·03916	6	1·10036	15	1·15828	23
1·04582	7	1·10750	16	1·16568	24
1·07248	8	1·11465	17	1·17234	24·9
1·05914	9				

In absolutem Alkohol, sowie in concentrirter Salzsäure ist das Chlorkalium fast unlöslich. In wässrigem Weingeist löst es sich im Maasse des vorhandenen Wassers. H. SCHIFF (51) hat folgende für die Temperatur von 15° gültige Tabelle angegeben:

Proc. absoluter Alkohol	Proc. KCl	Proc. absoluter Alkohol	Proc. KCl
0	24·6	40	7·7
10	19·8	50	6·0
20	14·7	60	2·8
30	10·7	80	0·45

Wenn man Chlorkalium mit Kalium im Wasserstoffstrome zusammenschmilzt, oder geschmolzenes Chlorkalium der Elektrolyse unterwirft, so entsteht eine dunkelblaue Masse, welche ein Kaliumsubchlorid, K_2Cl, zu sein scheint.

Das Chlorkalium bildet das Ausgangsmaterial zur Herstellung vieler Kaliumverbindungen, besonders des Kaliumnitrats aus Natronsalpeter, des Alauns, des schwefelsauren Kaliums und der Potasche, ferner des chlorsauren und chromsauren Kaliums. In grosser Menge wird es als Düngemittel verbraucht.

Bromkalium, KBr, kommt in geringer Menge im Meerwasser, in Salzsoolen und einigen Mineralquellen vor. Durch Auflösen von Brom in Kalilauge erhält man ein Gemisch von Kaliumbromat und Kaliumbromid.



$$6KHO + 3Br_2 = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O.$$

Das nach dem Eindampfen der Lösung erhaltene Salzgemisch wird zur Ueberführung des Bromats in Bromid geglüht, zweckmässig unter Zusatz von Kohle.



$$2KBrO_3 + 3C = 2KBr + 3CO_2.$$

Durch Umkrystallisation aus Wasser wird das Bromid rein erhalten.

Wenn Brom und Wasser mit Eisenfeile behandelt wird, so entsteht Eisenbromürbromid, $FeBr_2 + Fe_2Br_6$. Man fällt die Lösung mit kohlensaurem Kalium, filtrirt die Bromkaliumlösung von dem Eisenoxydoxydulhydrat ab und dampft sie zur Trockne ein. Durch Neutralisiren von Bromwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat kann man natürlich auch Bromkalium darstellen. Brom verbindet sich direkt mit Kalium unter heftiger Reaction.

Das Bromkalium krystallisirt in Würfeln, die häufig zu Säulen verlängert oder zu Tafeln verkürzt sind. Sein Vol.-Gew. bei 0° ist 2·415 (SCHRÖDER). Es schmilzt nach CARNELLEY bei 703° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt stechend salzig. In Wasser löst es sich unter Temperaturerniedrigung.

100 Theile Wasser lösen bei

0°	53·48	Thle.	60°	84·74	Thle.
20°	64·60	„	80°	93·46	„
40°	74·62	„	100°	102·04	„

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist 112°.

Volumgewicht von Bromkaliumlösungen bei 15°.

Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.
1·037	5	1·256	30
1·075	10	1·309	35
1·116	15	1·366	40
1·159	20	1·430	45
1·207	25		

Das Bromkalium wird in der Photographie gebraucht und ist ein geschätztes Arzneimittel, welches namentlich gegen Schlaflosigkeit, Delirium tremens, Epilepsie, Veitstanz, überhaupt Nervenleiden dient.

Jodkalium, KJ, findet sich in der Asche gewisser Meerespflanzen (im Kelp oder Varech), in Spuren im Meerwasser und in manchen Mineralquellen. Kalium und Jod verbinden sich direkt mit einander, oft unter heftiger Explosion. Das Salz wird rein durch Neutralisiren wässriger Jodwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat erhalten.

Nach BAUP (52) wird das Salz durch Wechselzersetzung von Eisenjodür und kohlensaurem Kalium dargestellt. Man übergiesst Eisenfeile mit Wasser und setzt allmählig Jod hinzu, bis das Eisen nahezu vollständig gelöst ist. Die filtrirte Lösung wird mit Kaliumcarbonat versetzt, so lange als noch Ferrocarbonat ausfällt. Die von diesem getrennte Lösung wird, wenn sie in Folge eines Ueberschusses von Kaliumcarbonat alkalisch reagirt, mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Dabei scheidet sich oft noch etwas Eisenhydroxyd aus, welches abfiltrirt werden muss.

Weil das gewässerte Ferrocarbonat schwierig auszuwaschen ist, empfiehlt es sich, die Eisenjodürlösung mit noch der Hälfte der schon verbrauchten Menge Jod zu versetzen, wodurch eine braune Lösung von Eisenjodürjodid, $Fe_2J_6 + FeJ_2$, entsteht. Durch kohlensaures Kalium wird aus dieser Lösung krystallinisch körniges Eisenoxyduloxydhydrat gefällt, das sich rasch absetzt und leicht auszuwaschen ist.

Eine andere Darstellungsmethode besteht darin, dass man völlig kohlensäurefreie Aetzkalilauge mit so viel Jod versetzt, dass die Flüssigkeit gelb erscheint. Man hat dann Jodkalium und jodsaures Kalium in Lösung. Um letzteres in Jodkalium umzuwandeln, setzt man feines Kohlepulver hinzu, etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des angewendeten Jods, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand gelinde, wobei die Reduction des Jodats unter lebhaftem Verglühen der Kohle eintritt. Man löst die Salzmasse in Wasser und bringt die Lösung zur Krystallisation.

Man kann auch Jodbariumlösung, welche durch Einwirkung von Jod auf Schwefelbarium erhalten wird, mit schwefelsaurem Kalium zersetzen und die vom Bariumsulfat filtrirte Jodkaliumlösung eindampfen.

Technisch wird das Jodkalium vielfach aus Kupferjodür, Cu_2J_2, dargestellt. In dieser Form wird das in den Mutterlaugen von der Verarbeitung des Natronsalpeters in Chile enthaltene Jod gewonnen und nach Europa gebracht. Nach LANGBEIN (53) wird das ausgewaschene Jodür in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelkupfer filtrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure wird durch Zusatz von Jod-Jodkaliumlösung von noch vorhandenem Schwefelwasserstoff befreit, mit Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat neutralisirt und eingedampft.

Das Jodkalium krystallisirt in weissen Würfeln, aus einer freies Jod enthaltenden Lösung in Oktaëdern. Sein Vol.-Gew. ist 2·9—3·0. Bei 639° schmilzt es (CARNELLEY); in höherer Temperatur verdampft es. Seine Dampfdichte entspricht der Formel K J(Ber. 20, pag. 583). Von Wasser wird es unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung gelöst.

100 Thle. Wasser lösen

bei	5°	132·1 Thle.	bei	60°	176 Thle.
„	10°	136·1 „	„	70°	184 „
„	15°	140·2 „	„	80°	192 „
„	20°	144·2 „	„	90°	201 „
„	30°	152·3 „	„	100°	209 „
„	40°	160·0 „	„	110°	218 „
„	50°	168·0 „			

Beim Lösen von 140 Thln. in 100 Thln. Wasser von 10·8° sinkt die Temperatur bis auf — 11·7° herab [RÜDORFF (54)]. Nach THOMSEN ist die Lösungswärme pro Mol. KJ und 200 Mol. Wasser — 5110 Wärmeeinheiten.

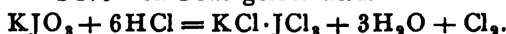
Volumgewicht von Jodkaliumlösungen bei 15°

Vol.-Gew.	Proc. KJ	Vol.-Gew.	Proc. KJ
1·038	5	1·331	35
1·078	10	1·396	40
1·120	15	1·469	45
1·166	20	1·546	50
1·218	25	1·636	55
1·271	30	1·734	60

Auch in Weingeist ist das Salz löslich. Bei 12·5° erfordert 1 Thl. Jodkalium 5·5 Thle. Weingeist von 0·850 Vol.-Gew. (85 Proc. TRALLES), 40 Thle. absoluten Alkohol zur Lösung.

Das Jodkalium findet ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel und in der Photographie.

Chlorjod-Chlorkalium, $KCl \cdot JCl_3$, entsteht nach FILHOL (55) beim Einleiten von Chlor in eine warme, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 1 Thl. Jodkalium in 2 Thln. Wasser; ferner, wenn 1 Thl. jodsaures Kalium bei 40—50° in 8 Thln. Salzsäure von 1·176 Vol.-Gew. gelöst wird.



$$KJO_3 + 6HCl = KCl \cdot JCl_3 + 3H_2O + Cl_2.$$

Beim langsamen Erkalten der Lösung fällt die Verbindung aus. Dieselbe bildet glänzende, goldgelbe, rhombische Prismen, welche beim Erhitzen in Chlor, Chlorjod und Chlorkalium zerfallen und von Wasser unter Bildung von jodsaurem Kalium zersetzt werden.

Kaliumtrijodid, KJ_3, ist in der schwarzbraunen, metallisch glänzenden Lösung enthalten, die man durch Lösen der entsprechenden Menge Jod in wässriger oder alkoholischer Jodkaliumlösung erhält. Beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung in langen, schwarzen Nadeln aus, die ein Vol.-Gew. von 3·498 haben und bei 45° schmelzen [JOHNSON (56)]. Durch Wasser wird die Lösung, sowie das feste Salz unter Abscheidung von Jod zersetzt.

Fluorkalium, KFl. Man erhält dies Salz durch Neutralisiren von wässriger Fluorwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes. Das Salz ist schmelzbar, an der Luft zerfliesslich, von alkalischer Reaction. Die Lösung greift Glasgefässe an. Bei sehr vorsichtigem Verdunsten erhält man das Salz in würfelförmigen, sehr zerfliesslichen Krystallen [BERZELIUS (57)]. Eine sehr concentrirte wässrige Lösung kann eine strahlige Krystallisation liefern. Dies Salz enthält nach H. ROSE 2 Mol. Krystallwasser.

Fluorwasserstoff-Fluorkalium, KFl·HFl, kann dadurch gebildet werden, dass man von zwei gleichen Theilen wässriger Fluorwasserstoffsäure einen mit Kaliumcarbonat sättigt und dann den andern hinzusetzt. Es ist auch durch Verdampfen einer Lösung von Fluorkalium in Essigsäure darzustellen. Das Salz krystallisirt in vierseitigen Tafeln oder in Würfeln. Es löst sich leicht in reinem Wasser, sehr schwierig in wässriger Flusssäure. Beim Glühen entweicht Fluorwasserstoff, und es bleibt Fluorkalium zurück. Diese Eigenschaft kann nach FRÈMY (59) benutzt werden, um bei der Analyse von Silicaten diese durch den sich entwickelnden Fluorwasserstoff zu zersetzen.

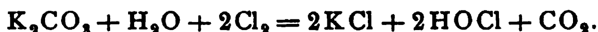
Sauerstoffhaltige Salze.

Kaliumhypochlorit, unterchlorigsaures Kalium, KOCl. Dies Salz ist in festem Zustande nicht bekannt, da die Lösung desselben beim Eindampfen unter Bildung von Chlorat und Chlorid sich zersetzt. Es ist neben Chlorkalium in der Flüssigkeit enthalten, die man durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte, kalte Lösung von Aetzkali erhält.



$$2KHO + Cl_2 = KOCl + H_2O + KCl.$$

Die Lösung des Salzes riecht nach unterchloriger Säure, weil das Hypochlorit schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Kaliumcarbonat entsteht neben Chlorkalium freie unterchlorige Säure:



$$K_2CO_3 + H_2O + 2Cl_2 = 2KCl + 2HOCl + CO_2.$$

Solche Lösungen wurden von BERTHOLLET zuerst dargestellt und unter dem Namen *Eau de Javelle* in die Bleicherei eingeführt.

Eine ähnliche Lösung von Kaliumhypochlorit und Chlorkalium erhält man auch, wenn man zu einem kalt bereiteten wässrigen Auszug von Chlorkalk so lange Kaliumcarbonatlösung setzt, als dadurch noch ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium hervorgebracht wird.

Kaliumchlorat, chlorsaures Kalium, $KClO_3$. Dieses Salz wurde von BERTHOLLET im J. 1786 entdeckt, wenn es auch schon früher in den Händen einiger Chemiker gewesen sein mag, aber ohne dass seine chemische Natur erkannt worden wäre. BERTHOLLET erhielt es durch Einwirkung von Chlor, oder

nach damaliger Anschauung von oxydirter Salzsäure, auf Kali; er hielt es für das Salz einer Säure, die reicher an Sauerstoff sei als die oxydirte Salzsäure, und er nannte es deshalb überoxydirtes salzsaures Kali, GAY-LUSSAC, welcher die Säure des Salzes darstellte, bezeichnete dasselbe als chlorinsaures Kali.

Während beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte und kalte Aetzkalilösung neben Chlorkalium unterchlorigsaures Kalium entsteht, bildet sich bei Anwendung concentrirterer und erwärmter Lösungen nach BERTHOLLET neben Chlorkalium chlorsaures Kalium, das sich beim Erkalten der Lösung in Krystallen ausscheidet.

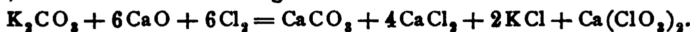


$$6KHO + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Bei dieser Reaction erhält man also nur $\frac{1}{5}$ des vorhandenen Kalihydrats in Form von Kaliumchlorat.

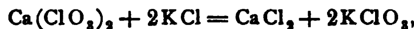
Aehnlich ist der Vorgang bei Anwendung einer Lösung von Kaliumcarbonat, der man eine Concentration von etwa 20° B. giebt, und die auf 45°, zum Schluss auf Siedetemperatur erwärmt wird. Hierbei wird ein grosser Theil des Kaliumcarbonats, nahezu 80%, in das weit minderwerthigere Chlorkalium verwandelt.

Man verfährt desshalb jetzt zur Darstellung des Salzes im Grossen nach einer von LIEBIG (60) angegebenen Methode, nach welcher der Theil des kohlensauren Kaliums, welcher in Chlorkalium verwandelt werden würde, durch Kalk ersetzt wird. Beim Einleiten von Chlor in ein erwärmtes Gemisch von 1 Mol. Kaliumcarbonat und 6 Mol. Kalk, der mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, findet im wesentlichen folgende Reaction statt:



$$K_2CO_3 + 6CaO + 6Cl_2 = CaCO_3 + 4CaCl_2 + 2KCl + Ca(ClO_3)_2.$$

Das Calciumchlorat setzt sich alsbald mit dem Chlorkalium um:



$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = CaCl_2 + 2KClO_3,$$

und in Folge dessen krystallisirt beim Erkalten der Lösung Kaliumchlorat aus. Da nun das letztere erst aus dem Chlorkalium gebildet wird, so ist es klar, dass man das Kaliumcarbonat ganz entbehren und durch das billige Chlorkalium ersetzen kann. Man muss 2 Mol. Chlorkalium auf 6 Mol. Kalk anwenden, damit folgende Reaction eintreten kann:



$$2KCl + 6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 6CaCl_2 + 2KClO_3 + 6H_2O.$$

Nach diesem Verfahren wird das chlorsaure Kalium fabrikmässig dargestellt. Man leitet Chlor in Kalkmilch, welche 20% Kalk enthält. Gewöhnlich werden dazu gusseiserne Cylinder von 1·5 Meter Höhe und 2·7 Meter Durchmesser angewendet, welche mit einem Rührwerk ausgerüstet sind. Die nach etwa 36 Stunden eintretende Sättigung mit Chlor ist daran zu erkennen, dass die Flüssigkeit sich rosenroth färbt. Diese Färbung rührt von vorhandenen Spuren Mangan her, indem sich übermangansaures Kalium bildet. Die Lösung, welche das Vol.-Gew. 1·15 zeigt, zieht man klar ab und setzt zu der aus zwei Cylindern gewonnenen Flüssigkeit, deren Menge etwa 14000 Liter beträgt, 500 Kilogrm. Chlorkalium von 90%, dampft bis zum Vol.-Gew. 1·3 ein und lässt erkalten. Nach acht Tagen ist der grösste Theil des chlorsauren Kaliums auskrystallisirt. Aus den Mutterlaugen wird noch eine zweite, event. auch noch eine dritte Krystallisation gewonnen. Aus der letzten Mutterlauge gewinnt man das Chlor des noch vorhandenen Salzes durch Zersetzen desselben mit Salzsäure. Um das Kaliumchlorat frei von Eisen und Kalk zu erhalten, löst man es in heissem Wasser, setzt etwas Natriumcarbonat zu und dampft die vom Niederschlag befreite klare Lösung zur Krystallisation ein.

Neuerdings hat man in diesem Verfahren den Kalk durch Magnesia ersetzt. Es treten dieselben Reactionen ein wie mit Kalk und man erhält nach Auskrystallisiren des Kaliumchlorats eine Mutterlauge, welche Chlormagnesium enthält. Durch Abdampfen derselben und Glühen des Rückstandes wird aus letzterem unter Entwicklung von Salzsäure und Chlor wiederum Magnesia gewonnen. (S. die Engl. Pat. 98 u. 99/1883 von WELDON; 5975/1884 von WILSON; die D. Pat. 26698 u. 27730 von MUSPRATT u. ESCHELMANN.)

Das Kaliumchlorat bildet wasserhelle, glänzende Tafeln des monoklinen Systems, welche in der Flüssigkeit, in der sie sich bilden, lebhaft irisiren. Die Krystalle sind wasserfrei und luftbeständig, sie schmecken salzig und kühlend, ähnlich wie

Salpeter. Das Vol.-Gew. beträgt 2·3. Das Salz schmilzt ohne Zersetzung bei 334°, nach CARNELLEY (61) bei 359°; bei wenig höherer Temperatur, nach POHL (62) bei 352°, zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff. Es ist in Wasser löslich.

100 Theile Wasser lösen bei	0°	3·3 Thle. $KClO_3$
	15°	6 „
	24·4°	8·44 „
	35°	12 „
	50°	19 „
	104·78°	60 „

Die letzte Temperatur ist der Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Volumgewicht der wässrigen Lösungen bei 19·5°.

Vol.-Gew.	Proc. $KClO_3$	Vol.-Gew.	Proc. $KClO_3$
1·007	1	1·039	6
1·014	2	1·045	7
1·020	3	1·052	8
1·026	4	1·059	9
1·033	5	1·066	10

In absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

Anwendung. Das Kaliumchlorat wird in Laboratorien zur Darstellung von Sauerstoff benutzt. Beim Erhitzen geht es zunächst in Kaliumperchlorat, sodann in Chlorkalium über.



$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2,$$



$$KClO_4 = KCl + O_4.$$

Das Kaliumchlorat giebt an oxydable Körper seinen Sauerstoff leicht ab; es findet desshalb als kräftiges Oxydationsmittel mannigfache Anwendung, besonders in der Sprengstofftechnik und Feuerwerkerei. Es ist ein Bestandtheil der Zündhütchen, des weissen Schiesspulvers und vieler anderer explosiver Mischungen, ferner der Zündmasse der phosphorfreien Streichhölzer. Mit Kohle, Schwefel und flammenfärbenden Salzen gemischt, dient es zur Herstellung von bengalischen Flammen und anderen Feuerwerkssätzen. Bei Herstellung dieser Mischungen ist äusserste Vorsicht geboten. Man muss das Kaliumchlorat für sich zerreiben und dann erst vorsichtig mit dem Pulver der übrigen Stoffe mischen. Ein Gemisch von Schwefel mit Kaliumchlorat explodirt durch Schlag mit lautem Knall. Nimmt man Phosphor anstatt Schwefel, so ist die Explosion noch weit heftiger.

Wichtig ist ferner die Verwendung des Kaliumchlorats als Oxydationsmittel in der Theerfarbenindustrie und Kattundruckerei, z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser. In der Medicin findet es in wässriger Lösung als äusserliches Mittel Anwendung bei Affectionen der Schleimhaut der Mund- und Rachenhöhle, ferner bei schlecht eiternden Wunden. Die innerliche Anwendung (als Oxydationsmittel) bei Fieberkrankheiten ist nicht begründet, da es im Urin und im Speichel unverändert wieder ausgeschieden wird. In grösseren Dosen innerlich genossen, wirkt es giftig.

Kaliumperchlorat, überchlorsaures Kalium, $KClO_4$. Man stellt dies Salz am besten durch Erhitzen von Kaliumchlorat in einer Porcellanschale dar, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig wird. Es bildet sich nach der Gleichung:



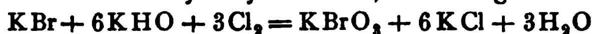
$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Durch Behandlung des Produkts mit wenig kaltem Wasser wird das Chlorkalium gelöst. Etwa vorhandenes Kaliumchlorat wird durch Erwärmen mit Salz-

säure zerstört. Man wäscht wiederum mit wenig kaltem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um.

Das Kaliumperchlorat bildet kleine, rhombische Krystalle, vom Vol.-Gew. 2·54 bezogen auf Wasser von 12° (KOPP). Es ist in Wasser sehr wenig löslich. Nach MUIR löst sich 1 Thl. Salz bei 0° in 142·9 Thln., bei 50° in 15·5 Thln., bei 100° in 5·04 Thln. Wasser. In starkem Weingeist ist es unlöslich. Bei einer Temperatur von etwa 400° zerfällt es in Chlorkalium und Sauerstoff. Wie das Chlorat ist es ein starkes Oxydationsmittel, aber da es den Sauerstoff fester gebunden enthält, weniger gefährlich zu handhaben als jenes. Es ist deshalb zu empfehlen, in der Feuerwerkerei das Chlorat durch das Perchlorat zu ersetzen.

Kaliumbromat, bromsaures Kalium, $KBrO_3$. Es bildet sich in analoger Weise wie das Chlorat durch Einbringen von Brom in concentrirte Kalilauge. Nach STAS erhält man es leicht, wenn man Chlor in eine warme Lösung von Bromkalium und Kaliumhydroxyd einleitet, wobei folgende Reaction eintritt:



$$KBr + 6KHO + 3Cl_2 = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Salzes aus; der Rest wird durch Alkohol gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Es bildet hexagonale Krystalle, oft würfelähnliche Rhomboëder [MARIGNAC (63)]. Sein Vol.-Gew. ist 3·271 gegen Wasser von 17·5° [KREMERS (64)]. Bei 350° schmilzt es. Die dann beginnende Sauerstoff-Entwicklung geht bald in stürmische Zersetzung über. 100 Thle. Wasser lösen

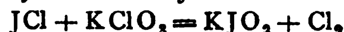
bei 0°	3·11 Thle.		bei 60°	22·76 Thle.
„ 20°	6·92 „		„ 80°	33·90 „
„ 40°	13·24 „		„ 100°	49·75 „

Volumgewicht der Lösungen [GERLACH (6)].

Vol.-Gew.	Proc. $KBrO_3$	Vol.-Gew.	Proc. $KBrO_3$
1·009	1	1·046	6
1·016	2	1·054	7
1·024	3	1·062	8
1·031	4	1·070	9
1·039	5	1·079	10

Kaliumjodat, jodsaures Kalium, KJO_3. Dies schwer lösliche Salz kann durch Neutralisiren einer Lösung von kohlensaurem Kalium mit Jodsäure erhalten werden. — Beim Schmelzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Kaliumchlorat und Jodkalium entsteht ein Gemisch von Chlorkalium und Kaliumjodat. Beide Salze lassen sich durch Behandeln mit Wasser trennen. — Jod wirkt auf Kalilauge wie Chlor: es bildet sich Jodkalium und jodsaures Kalium, welch letzteres beim Erkalten der Flüssigkeit sich ziemlich vollständig ausscheidet. Durch Einleiten von Chlor in die Jodkaliumlösung wird das anfangs ausgeschiedene Jod zu Jodsäure oxydirt, und es bildet sich jodsaures Kalium neben Chlorkalium.

Ein bequemes Verfahren ist von HENRY (66) angegeben. Man leitet Chlor in Wasser, welches Jod suspendirt enthält, und setzt die berechnete Menge Kaliumchlorat zu. Alsbald tritt eine lebhafte Reaction unter Entwicklung von Chlorgas ein, und beim Erkalten krystallisirt das Jodat aus.



$$JCl + KClO_3 = KJO_3 + Cl_2$$

Es entsteht auch aus Jod und chlorsaurem Kalium beim Versetzen mit Salpetersäure (vergl. pag. 353).

Das jodsaure Kalium bildet milchweisse Würfel vom Vol.-Gew. 3·979 nach KREMERS (64), 2·601 nach DITTE (67). Es zersetzt sich in höherer Temperatur

als das Chlorat. Mit dem Sauerstoff entweicht dabei stets etwas Jod, und überjodsaures Kalium entsteht dabei nicht. Das Salz löst sich in Wasser

bei 0° in 21·11 Thln.	bei 40° in 7·76 Thln.	bei 80° in 4·02 Thln.
„ 20° „ 12·29 „	„ 60° „ 5·40 „	„ 100° „ 3·10 „

Volumgewicht der Lösung (KREMERS, GERLACH).

Vol.-Gew.	Proc. KJO_3	Vol.-Gew.	Proc. KJO_3
1·010	1	1·052	6
1·019	2	1·061	7
1·027	3	1·071	8
1·035	4	1·080	9
1·044	5	1·090	10

Saures jodsaures Kalium, $KJO_3 \cdot HJO_3$, entsteht nach SERULLAS auf Zusatz der berechneten Menge Jodsäure zu einer heiss gesättigten Lösung des neutralen Salzes. Es ist trimorph, krystallisirt rhombisch und in zwei monoklinen Formen. Ein Doppelsalz desselben mit 1 Mol. Chlorkalium entsteht, wenn man etwas Salzsäure zu einer Lösung von neutralem Kaliumjodat setzt uud die Flüssigkeit an der Luft verdunsten lässt. Von Wasser wird das Doppelsalz zersetzt.

Zweifach saures jodsaures Kalium, $KJO_3 \cdot 2HJO_3$, entsteht beim Vermischen einer heiss gesättigten Lösung des neutralen Jodats mit einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure. Es krystallisirt heim Abkühlen in Rhomboëdern aus. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen ein Doppelsalz von Kaliumjodat und Kaliumbisulfat, welches durch Wasser zersetzt wird.

Kaliumperjodat, überjodsaures Kalium.

Man kennt drei verschiedene Kaliumsalze der Ueberjodsäure.

Monokaliumperjodat, metahyperjodsaures Kalium, KJO_4, entsteht, wenn man Chlor in ein Gemisch von Kaliumjodat und Kalilauge leitet. Kleine glänzende Krystalle, isomorph mit Kaliumperchlorat. Bei 300° geht es in jodsaures Kalium, beim Glühen in Jodkalium über.

Trikaliumperjodat, mesohyperjodsaures Kalium, $K_3JO_5 + 4H_2O$, entsteht beim Vermischen einer concentrirten alkoholischen Kalilösung mit einer concentrirten warmen Lösung von Monokaliumperjodat. Es bildet zerfliessliche, alkalisch reagirende Rhomboëder, die aus der Luft Kohlensäure anziehen.

Tetrakaliumperjodat, dimesohyperjodsaures Kalium, $K_4J_2O_9 + 9H_2O$, scheidet sich in grossen, triklinen Krystallen aus, wenn das normale Salz in alkoholischer Kalilösung gelöst und die Lösung verdampft wird.

Kaliumnitrat, salpetersaures Kalium, Salpeter, KNO_3.

Dies Salz tritt in der Geschichte der Chemie auf, als man anfing, eine seiner wichtigsten technischen Anwendungen zu benutzen, nämlich die, als verbrennender Bestandtheil explosiver Mischungen zu dienen. Das Wort *Nitrum*, mit welchem man etwa vom 17. Jahrhundert an ausschliesslich den Kalisalpeter bezeichnete, bedeutete im Alterthum jede natürliche Salzauswitterung, besonders die natürliche Soda. Diese Auswitterungen können aber auch Natriumsulfat, Chlornatrium und Kaliumnitrat enthalten. Das »Schaumnitrum« von Mysien und Lydien, welches DIOSKORIDES und PLINIUS erwähnen, scheint Salpeter gewesen zu sein. Die Alten benutzten es als Heilmittel gegen Geschwüre und schlecht heilende Wunden. Die Eigenschaft des Salpeters, die Verbrennung zu unterhalten, bezw. eine Explosion hervorzurufen, war den alten Griechen und Römern nicht bekannt. Der Name Salpeter wird zuerst im 7. Jahrhundert in den Schriften des MARCUS GRAECUS erwähnt, wo das Kaliumnitrat als unentbehrlicher Bestand-

theil des »griechischen Feuers« bezeichnet wird. Unter mehreren Recepten, welche dieser Autor giebt (in *Liber ignium ad comburendos hostes«)*, befindet sich eins, welches der Vorschrift zur Herstellung des Schiesspulvers sehr nahe kommt: 1 Thl. Schwefel, 2 Thle. Linden- oder Weidenkohle und 6 Thle. Salpeter. Diese Mischung diente als »fliegendes Feuer«; von einer Detonation derselben wird nichts erwähnt. Der angewendete Salpeter war wahrscheinlich zu unrein, um eine solche hervorrufen zu können. Auch in der lateinischen Uebersetzung der Schriften des arabischen Alchemisten GEBER (im 8. Jahrhundert) wird *Sal petrae* erwähnt. Durch Destillation desselben im Gemisch mit Kupfervitriol stellt GEBER zuerst Salpetersäure dar.

Seit diesen Zeiten entwickelten sich die Methoden zur Gewinnung des Salpeters und die Kenntniss seiner Eigenschaften und seiner Zusammensetzung.

Bildung. Salpeter bildet sich, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe und auch Ammoniak bei Gegenwart von Alkali oder Alkalicarbonat durch den Sauerstoff der Luft eine langsame Oxydation erleiden. Wenn das Alkali Kalk ist, wie es bei Mauern von Ställen u. dergl., die mit organischen Abfallstoffen in Berührung sind, der Fall ist, so bildet sich wesentlich Calciumnitrat. Wenn der Boden die Verwitterungsprodukte von Kalifeldspath enthält, so entsteht wesentlich Kaliumnitrat. Poröse Stoffe begünstigen die Oxydation, ein sehr starkes Licht beeinträchtigt dieselbe.

SCHLÖSING und MÜNTZ (68) haben nachgewiesen, dass diese Nitrification des Ammoniaks und der stickstoffhaltigen organischen Stoffe unter dem Einfluss von Mikroorganismen statt hat. Dieselben sind abgerundet oder leicht in die Länge gezogen, manchmal zu zwei an einander haftend, von sehr kleinen Dimensionen und scheinen die Keime von Bacterien zu sein. Diese Lebewesen finden sich in jedem Ackerboden und in den Canalisations- und Abwässern. Sie bewirken die Oxydation des Ammoniaks und der stickstoffhaltigen Stoffe, gewöhnlich unter Bildung von salpetersauren Salzen, bisweilen auch von salpetrigsauren Salzen, wenn die Temperatur niedriger als 20° oder der Luftzutritt ungenügend ist. Letztere können auch durch Reduction der ursprünglich gebildeten salpetersauren Salze entstehen, welche Reduction durch Buttersäureferment und analoge Fermente bewirkt wird [DEHÉRAIN und MACQUENNE (69)].

Die Wirkung dieser Mikroorganismen findet nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen statt. Unterhalb + 5° ist sie nicht vorhanden; bei 12° ist sie wahrnehmbar. Bei 37° ist die Nitrification zehnmal rascher als bei 14°; dann nimmt sie wieder ab und hört bei 55° ganz auf. Bei 100° oder bei Mangel an Feuchtigkeit sterben die Organismen ab. Zur Entwicklung und Bethätigung des nitrificirenden Ferments ist ferner ausser stickstoffhaltiger organischer Materie eine schwache Alkalität, etwa 2—3 Tausendstel kohlensaurer Kalk oder kohlensaures Alkali, nothwendig. Eine stärkere Alkalität ist demselben schädlich.

Diese Mikroben bewirken die Nitrification schon bestehender stickstoffhaltiger Verbindungen. Wie immer bei Fermentwirkungen ist dazu kein Aufwand eigener Energie erforderlich, denn die Oxydation des Ammoniaks u. s. w. geht immer unter Entwicklung von Wärme vor sich, ohne dass eine fremde Energie dabei nöthig ist. Aber auch der freie Stickstoff wird in der Natur beständig in Verbindungen übergeführt, freilich nicht auf rein chemischem Wege, sondern durch die Elektricität und zwar bei gewöhnlicher Temperatur und unter den schwachen Spannungen, welche die Elektricität zu jeder Zeit und an jedem Orte der Erdoberfläche besitzt. Diese Wirkung ist wohl zu unterscheiden von der-

jenigen der unter starker Spannung stehenden als Blitz sich manifestirenden atmosphärischen Elektricität, welche die Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak veranlasst. Ausgedehnte Versuche von BERTHELOT (70) zeigen, dass der Stickstoff unter den gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen direkt von den pflanzlichen Geweben zu complicirten Verbindungen gebunden wird und damit das Material zur Bildung von Nitraten, besonders Kaliumnitrat, liefert. Obgleich diese Wirkungen an sich nur sehr klein und schwer nachweisbar sind, haben sie doch, da sie zu jeder Zeit und an jedem Punkte der Erdoberfläche stattfinden, die grösste Bedeutung für den Haushalt der Natur.

Vorkommen und Gewinnung. In einigen Ländern sind die Bedingungen dazu vorhanden, dass der aus organischen Stoffen und Kaliumcarbonat entstandene Salpeter, gemischt mit anderen Nitraten, in erheblichen Mengen auftritt und, vom Wasser gelöst und durch die Sonnenwärme aus der Lösung ausgeschieden, an dem Erdboden auswittert. Solche Vorkommen sind in Spanien, Ungarn, Aegypten, Persien und namentlich in Bengalen auf der Ostseite des Ganges und in Ceylon. Nach DAVY enthält eine Salpetererde aus Bengalen 8·3 Thle. Kaliumnitrat, 3·7 Thle. Calciumnitrat, 0·8 Thle. Calciumsulfat, 0·2 Thle. Chlornatrium, 35 Thle. Calciumcarbonat, 12 Thle. Wasser, worin organische Stoffe, und 40 in Salpetersäure unlösliche Theile. Solche Salpetererde wird mit Wasser ausgelaugt, und die Lauge wird zur Krystallisation eingedampft. Wenn Holzasche vorhanden ist, setzt man eine Lauge aus derselben zu, um mittelst der Potasche die Carbonate der Erdalkalien unlöslich auszuscheiden und mehr Kalisalpeter in Lösung zu bringen. Nach diesem »Brechen der Lauge« wird eingedampft. Während des Eindampfens scheiden sich fremde Salze, Gyps, Carbonate, Chlorüre u. s. w. aus. Beim Erkalten der genügend concentrirten Lauge krystallisirt dann der Salpeter aus, der durch Umkrystallisation raffinirt wird. Die heisse Lösung wird zweckmässig mit etwas Leim versetzt, auf 50 Kilogrm. Rohsalpeter etwa 20—25 Grm., wodurch die vorhandenen organischen Verbindungen in eine leicht zu beseitigende Schaumdecke übergeführt werden. Der beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene Salpeter wird durch Decken, d. h. Waschen mit concentrirter, reiner Salpeterlösung, weiter gereinigt und dann getrocknet. Dies ist der natürliche oder exotische Salpeter, der hauptsächlich aus Ostindien (jährlich etwa 40000 Tons) nach Europa gebracht wird. Die Raffination wird gewöhnlich in Europa ausgeführt.

Man hat die Verhältnisse, welche die Salpeterbildung in der Natur bedingen, absichtlich herbeigeführt. Dies geschah früher in ausgedehntem Maasse und geschieht noch hier und da in den sogen. Salpeterplantagen. Besonders in Frankreich blühte diese Industrie seit den Kriegen des 15. Jahrhundert, als das Schiesspulver allgemein Eingang gefunden hatte.

Eine Salpeterplantage oder Nitrière bildet einen weiten Raum, der zur Abhaltung des Regens von einem Dach bedeckt ist, und auf welchem man Erde mit thierischen und pflanzlichen Abfällen, Holzasche, Bauschutt, Kalk, Mergel u. dgl. mischt. Aus dem Gemenge werden Mauern oder Haufen hergestellt, die von Zweiggeflecht unterbrochen werden und mit Löchern durchbohrt sind, so dass eine Luftcirculation stattfinden kann. Man befeuchtet die Masse mit Urin oder Mistjauche. Die Zersetzung der organischen Stoffe vollzieht sich langsam und endigt mit der vollständigen Oxydation der stickstoffhaltigen Verbindungen. Die Anlagen liefern schon nach einem Jahre Salpeter; die ausgelaugte Erde geht in die Fabrikation zurück und liefert im zweiten und dritten Jahre wiederum und selbst mehr Salpeter als im ersten Jahre. Nach 8 Jahren ist die Erde erschöpft. Auch die salpeterhaltigen Erden und Materialien in Viehställen, Kellern, oder von Bauschutt herrührend, auch poröse, mit organischen Massen durchsetzte Kalksteine, wie die Tuffe der Touraine, wurden ausgelaugt. In Frankreich geschah dies von mit besondern Privilegien ausgestatteten Personen (*salpêtriers*), welchen der Zutritt in jedes Privathaus frei stand. Die Salpeterernte belief sich in Frankreich zur Zeit Ludwigs XIII. auf 3500000 Pfund; dann nahm sie allmählich ab, besonders in Folge der Einfuhr des ostindischen Salpeters. Als diese Quelle in den Revolutionskriegen verstopft war, forderte ein Dekret vom 14. Frimaire des Jahres II der Republik alle Bürger auf, geeignete Erden auf ihren Grundstücken auszulaugen. Die Production hob sich auf 16 Millionen Pfund, die in 6000 Fabriken hergestellt wurden. Später verschwand diese Fabrikation fast völlig, besonders als die regelmässige Ausbeutung der

ungeheuren Lager von Natronsalpeter in Chile und Peru begann und die Umwandlung des Natronsalpeters in Kalisalpeter mittelst des Stassfurter Chlorkaliums ausgeführt wurde.

In Schweden wird noch jetzt künstlich Plantagensalpeter erzeugt, jährlich etwa 100 Tonnen; in Aegypten gegen 600 Tonnen. In einigen Cantonen der Schweiz verarbeitet man die unter den Bodenbrettern der Stallungen liegende, mit Urin durchtränkte Erde auf Salpeter. Man bringt auch in die Viehställe ein Gemisch von Erde und Kalk, welches nach mehrjähriger Lagerung ausgelaugt wird. In Ungarn wird hier und da die sogen. »Gayerde«, das Material der Estriche aus den ungedielten Wohnungen der ärmeren Klassen, auf Salpeter verarbeitet.

Aus allen diesen Materialien erhält man natürlich durchaus keine reine Salpeterlösung. Die Lauge wird vielmehr gebrochen und der Salpeter raffinirt, wie es oben für den indischen Salpeter angegeben ist.

Sehr grosse Mengen Salpeter werden jetzt durch Umsetzung des billig zu beschaffenden salpetersauren Natriums, des Chilesalpeters, mit einem Kaliumsalz dargestellt. Dies ist der sogen. Conversionssalpeter. Als Kaliumsalz benutzt man allgemein das Chlorkalium, besonders seitdem dies Salz aus den Stassfurter Abraumsalzen in grosser Menge dargestellt wird. In der Siedehitze setzen sich Natriumnitrat und Chlorkalium um zu Kaliumnitrat und Chlornatrium. Es ist nicht nötig, beide Salze in Lösung zu bringen. Nach ANTHON (71) genügt es, den Chilesalpeter in etwa dem gleichen Gewicht Wasser zu lösen und die siedende Lösung mit der berechneten Menge Chlorkalium unter fortwährendem Rühren zu versetzen. Das während des Siedens sich ausscheidende Chlornatrium fällt zum Theil in kleine in der Lösung hängende Kessel (Pfuhleimer), zum Theil wird es ausgesoggt. Wenn sich kein Kochsalz mehr ausscheidet, lässt man die in andere Gefässe abgeheberte Lösung erkalten, wobei der Rohsalpeter auskrystallisirt.

Nach einem etwas abgeänderten Verfahren löst man Natriumsalpeter (mit mindestens 95% $NaNO_3$) und Chlorkalium (von mindestens 80% KCl) in Mutterlauge von der vorhergehenden Operation und kocht die Lauge in schmiedeeisernen Kesseln von etwa 4000 Liter Inhalt, die mit Rührvorrichtung versehen sind, auf 41—43° B. ein. Sodann zieht man die Lösung in eiserne Salzfiltrirgefässe, die einen mit Leinwand bedeckten Siebboden enthalten. Nach 2 bis 3 Stunden wird die noch 95° warme Lösung in Krystallisirgefässe abgelassen, wo sich der Salpeter ausscheidet. Durch beständiges Rühren wird die Krystallisation gestört, so dass man ein feines Krystallmehl erhält. Der Rohsalpeter, welcher noch einige Procent Kochsalz enthält, wird durch Decken mit reiner Salpeterlösung gereinigt. Das in den Filtrirgefässen ausgeschiedene Kochsalz enthält noch 10—20% Salpeter und wird zu dessen Entfernung mit Mutterlauge, dann mit heissem Wasser behandelt (72).

Eigenschaften. Der Salpeter ist dimorph. Unter gewöhnlichen Umständen krystallisirt er in rhombischen, sechsseitigen Prismen, die in eine sechsseitige Pyramide endigen. Grosse Krystalle des Handels zeigen oft Höhlungen, welche Mutterlauge (Chlorkalium) enthalten. Wenn man einige Tropfen Salpeterlösung langsam verdunsten lässt, so bilden sich oft Rhomboëder, welche isomorph mit Natriumnitrat sind [FRANKENSTEIN (73)]. Diese Krystalle gehen leicht wieder in die gewöhnliche Form über.

Salpeter hat das Vol.-Gew. 2·1, schmilzt bei 352° (CARNELLEY); in stärkerer Hitze entwickelt sich Sauerstoff, dann auch Stickstoff, und es bildet sich salpetrigsaures Kalium, schliesslich Kali. Der Salpeter schmeckt bitter und kühlend. In Wasser löst er sich unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung auf. Nach RÜDORFF (74) sinkt beim Lösen von 16 Thln. Salpeter in 100 Thln. Wasser von 13·2° die Temperatur auf 3°.

100 Thle. Wasser lösen

bei 0°	13·32 Thle. KNO_3		bei 60°	111 Thle. KNO_3	
„ 5°	16·7 „	„	„ 70°	139 „	„
„ 10°	21·1 „	„	„ 80°	172 „	„
„ 20°	31·2 „	„	„ 90°	206 „	„

bei 30°	44·5 Thle. KNO_3			bei 100°	247 Thle. KNO_3		
„ 40°	64	„	„	„ 110°	301	„	„
„ 50°	86	„	„	„ 114·1°	327·4	„	„

Volumgewicht der Kaliumsalpeter-Lösungen bei 21°.

Vol.-Gew.	Proc. KNO_3	Vol.-Gew.	Proc. KNO_3	Vol.-Gew.	Proc. KNO_3
1·0058	1	1·0555	9	1·1097	17
1·0118	2	1·0621	10	1·1169	18
1·0178	3	1·0686	11	1·1242	19
1·0239	4	1·0752	12	1·1316	20
1·0300	5	1·0819	13	1·1390	21
1·0363	6	1·0887	14	1·1464	22
1·0425	7	1·0956	15	1·1538	23
1·0490	8	1·1026	16	1·1613	24

In absolutem Alkohol ist Salpeter unlöslich, in wässrigem Weingeist dem Wassergehalt entsprechend löslich.

Der Salpeter ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und beschleunigt die Verbrennung brennbarer Körper unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung. Ein Gemenge von Salpeter und Kohlepulver verpufft in der Hitze, indem der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wird, welche theils als solche mit dem Stickstoff der Salpetersäure entweicht, theils vom Kali gebunden wird:



$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2.$$

Wenn mehr Kohle vorhanden ist, als dieser Gleichung entspricht, so bildet sich auch Kohlenoxyd, und die Verbrennung ist weniger lebhaft. Ein Gemenge von Salpeter und Schwefel verbrennt ebenfalls mit glänzend weissem Lichte, wobei sich schwefelsaures Kalium und schweflige Säure bilden:



$$2KNO_3 + 2S = K_2SO_4 + SO_2 + N_2.$$

Die Anwendungen des Salpeters sind sehr mannigfaltig. Er dient hauptsächlich als Oxydationsmittel da, wo der billigere Natronsalpeter wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht verwendet werden kann. In grösster Menge wird er zur Fabrikation des Schiess- und Sprengpulvers, sowie in der Feuerwerkerei (s. den Art. Sprengstoffe) gebraucht. Kohlebriquets, besonders solche, die zum Heizen von Eisenbahnwagen dienen, erhalten einen Zusatz von Salpeter, damit sie sicher fortglimmen. In der Metallurgie wird Salpeter als Fluss- und Oxydationsmittel gebraucht. Er dient auch wohl zur Darstellung der Salpetersäure, der Schiessbaumwolle, des Nitroglycerins und in der Glasindustrie zur Herstellung von Kaliglas. Er besitzt antiseptische Eigenschaften und wird deshalb zum Conserviren des Fleisches angewendet. Mit Salpeter eingepökeltes Fleisch behält seine frische, rothe Farbe. Der Salpeter ist auch ein geschätztes Arzneimittel. Er soll auf den Faserstoff des Blutes auflösend wirken und das venöse Blut arteriell machen, wird deshalb gegen Entzündungen angewendet; als *Pulvis temperans* dient er im Gemisch mit Kaliumsulfat als Beruhigungsmittel gegen Gemüthsaufregung.

Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium, KNO_2. Das Salz entsteht, wenn Salpeter bei mässiger Glühhitze geschmolzen wird. Durch Lösen und fractionirte Krystallisation kann man das leichter lösliche Nitrit von noch unzersetztem Salpeter einigermaassen trennen. Die Zersetzung geht leichter von statten, wenn Metalle wie Eisen, Kupfer, Blei (2 Thle.) zugegen sind (STROMEYER). Das Blei wird dabei zu Bleioxyd oxydirt. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze muss man etwas Blei durch Kohlensäure oder Schwefelammon entfernen. Auch

durch Reduction wässriger Salpeterlösung mittelst Zinkpulvers lässt sich das Nitrit darstellen [STAHLSCHMIDT (75)]. Rein erhält man das Salz durch Wechselzersetzung von salpetrigsaurem Silber und Chlorkalium.

Das salpetrigsaure Kalium krystallisirt in kleinen, undeutlichen Prismen, die nach LANG (76) die Zusammensetzung $2KNO_2 + H_2O$ besitzen. Es zerfliesst an feuchter Luft, ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Es dient in der Analyse zur Scheidung des Kobalts vom Nickel und in der organischen Chemie zur Darstellung von Azoverbindungen. Zu letzterem Zweck findet es in der Theerfarbenindustrie ausgedehnte Verwendung.

Kaliumsulfit, schwefligsaures Kalium, $K_2SO_3 + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen, wenn schweflige Säure in eine Lösung von Kaliumcarbonat geleitet wird, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist und man die Lösung dann über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die Krystalle zerfliessen an feuchter Luft. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem [RAMMELSBERG (77)]; es reagirt alkalisch und schmeckt bitter.

Saures Kaliumsulfit, $KHSO_3$, entsteht, wenn eine Lösung des vorigen Salzes oder von Kaliumcarbonat mit schwefliger Säure übersättigt wird. Auf Zusatz von Alkohol fällt das Salz in farblosen Nadeln aus, welche an der Luft schweflige Säure verlieren.

Kaliumpyrosulfit, $K_2S_2O_5$, bildet sich, wenn man Schwefligsäuregas in eine heisse, gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat leitet, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit eine grünliche Farbe annimmt (MUSPRATT). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in harten, monoklinen Krystallen aus. Es schmeckt salzig, ist in Wasser nur schwer löslich und zerfällt beim Erhitzen in Kaliumsulfat, schweflige Säure und Schwefel:



$$2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + SO_2 + S.$$

Kaliumsulfat, neutrales, K_2SO_4. Dies Salz kommt in der Lava des Vesuvs vor, ferner in geringer Menge im Meerwasser und in Salzsoolen. In Doppelverbindung mit Magnesiumsulfat und Chlormagnesium bildet es das wichtige Mineral Kainit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 + 6H_2O$, welches neben dem Carnallit einen Hauptheil der Stassfurter Abraumsalze ausmacht und in noch grösserer Mächtigkeit in den Abraumsalzen von Kalusz vorkommt. Polyhalit, eine Verbindung der Sulfate des Kaliums, Calciums und Magnesiums, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 + 2H_2O$, ist ein Abraumsalz von geringerer Bedeutung. In Verbindung mit schwefelsaurer Thonerde kommt das Kaliumsulfat als natürlicher Alaun, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, vor.

Die Darstellung des Kaliumsulfats war schon im 14. Jahrhundert bekannt. Man stellte es früher durch Einwirkung von Vitriolöl auf Weinsteinsalz dar; deshalb wurde das Salz *Tartarus vitriolatus* genannt. Auch bei der Bereitung der Salpetersäure aus Salpeter und Vitriolöl erhielt man dasselbe durch Lösen und Krystallisiren des Retortenrückstandes *(Arcanum duplicatum)*.

Jetzt wird die grösste Menge Kaliumsulfat aus Chlorkalium und Schwefelsäure dargestellt, wobei Salzsäure als Nebenprodukt erhalten wird. Das Verfahren ist ganz gleich der Darstellung von Natriumsulfat aus Chlornatrium zum Zwecke der Sodafabrikation und wird auch in denselben Oefen und Apparaten ausgeführt. Es sei deshalb hier auf den Artikel »Natrium« verwiesen.

Man hat auch die Schwefelsäure des Kieserits, $MgSO_4 + H_2O$, benutzt, um das Chlorkalium in Sulfat überzuführen. Zu dem Ende vermischt man die heissen

Lösungen beider Salze. Dabei entstehen Kaliummagnesiumsulfat oder Schönit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, und Carnallit, $MgCl_2KCl + 6H_2O$, welche Salze durch Krystallisation von einander getrennt werden. Der Schönit wird mit Chlorkalium behandelt, worauf Kaliumsulfat, Schönit und Carnallit entstehen, die durch Krystallisation getrennt werden. Der Carnallit wird, wie oben pag. 423 beschrieben, auf Chlorkalium verarbeitet.

Von grosser technischer Bedeutung ist ein einfaches Verfahren zur Verarbeitung des (besonders in Kalusz) massenhaft vorkommenden Kainits. Hauptsächlich kommt es dabei zunächst darauf an, das Chlormagnesium aus dem Kainit zu entfernen, also den Kainit in Schönit umzuwandeln. Die Fabriken in Stassfurt und Leopoldshall sowie in Kalusz haben mehrere Verfahren ausgearbeitet, von denen aber noch keines einen durchschlagenden Erfolg erzielt hat (78).

Nach einem Verfahren von Nahnsen (D. P. 10772 u. 24744) wird der Kainit geglüht oder geschmolzen. Die dabei entweichende Salzsäure kann leicht condensirt werden. Das den Kainit durchsetzende Steinsalz bleibt in grösseren Stücken zurück und kann durch Sieben und Schlämmen von dem Kainit getrennt werden. Beim Auslaugen der Masse mit Wasser geht dann Kaliummagnesiumsulfat in Lösung und Magnesia bleibt zurück.

Borsche und Brünjes verwenden eine Kainitlösung von 32° B. zum Lösen einer zweiten Portion Kainit bei einer Temperatur, die unter dem Siedepunkt der Lauge (etwa 110°) liegt. Die resultirende Lauge von 37° B. lässt beim Erkalten Kaliummagnesiumsulfat fallen, während sämmtliches Kochsalz und Chlormagnesium in der Mutterlauge gelöst bleibt (D. P. 10701 u. 12875).

Bei Benutzung anderer Salzlösungen, z. B. Bittersalzlösung und Anwendung von Dampfdruck zur Auslaugung des Kainits bleibt das Chlornatrium in grösseren Stücken zurück und lässt sich von dem beim Erkalten als feines Krystallmehl ausfallenden Kaliummagnesiumsulfat durch Sieben trennen (Dupré und Hake, D. P. 8654; Precht, D. P. 10637). Beim Behandeln von Kainit mit Schönitlösung gehen Chlornatrium und Chlormagnesium in Lösung und beim Erkalten fällt das Doppelsulfat aus (Grüneberg's D. P. 10754).

Tornsand glüht Kainit mit Kieselerde oder Thon, wobei sich Salzsäure entwickelt. Der Rückstand besteht wesentlich aus Kaliumsulfat, Kieselerde, Silicaten und Magnesia.

Borsche versetzt eine Kainitlösung mit Chlormagnesium, worauf sich der grösste Theil des Kochsalzes ausscheidet. Die Mutterlauge lässt beim Eindampfen bis auf 36° B. Kaliummagnesiumsulfat ausfallen (D. P. 10642 u. 11028).

Grüneberg extrahirt Schönit aus Kainit mittelst einer gesättigten Kochsalzlösung, welche bei 80—100° etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Schönit auflöst. Beim Erkalten der Lauge krystallisirt das Doppelsulfat wieder aus (D. P. 18947).

Aus dem Schönit kann man das Kaliumsulfat in folgender Weise gewinnen. Beim Umkrystallisiren scheidet sich aus dem Doppelsulfat das verhältnissmässig schwer lösliche Kaliumsulfat etwa zur Hälfte ab, während ein neues Doppelsulfat, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, in Lösung bleibt.

Mit Chlorkalium setzt sich dies Doppelsalz nach folgender Reaction um:



$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + 4KCl = 3K_2SO_4 + 2MgCl_2,$$

oder: $$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + 6KCl = 3K_2SO_4 + 2MgCl_2 + 2KCl.$$

In letzterem Falle geht Carnallit in Lösung, aus welchem man Chlorkalium gewinnt. Das Kaliumsulfat scheidet sich bei geeigneter Concentration feinkörnig aus.

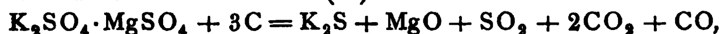
Nach E. MEYER bildet sich Kaliumsulfat, wenn eine heiss gesättigte Lösung von Schönit mit einem Ueberschuss von Schönit gekocht wird, wobei Magnesiumsulfat in Lösung geht. Das Verfahren wird systematisch in sogen. SHANKS'schen Kästen ausgeführt (D. P. 18924) (79).

Nach einer von SCHWARZ angegebenen Reaction wird durch Glühen von Kaliummagnesiumsulfat mit Kohle Kaliumsulfat erhalten.



$$2K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2.$$

PRECHT in Stassfurt hat diesen Vorgang so abgeändert, dass Kaliummono- oder -bisulfid dabei entstehen muss (80).

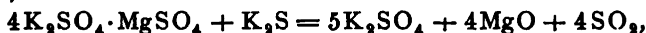


$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 3C = K_2S + MgO + SO_2 + 2CO_2 + CO,$$



$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 4C = K_2S_2 + MgO + 3CO_2 + CO.$$

Die Reaction wird in einem mit basischem Material ausgefütterten Ofen bei gelinder Rothgluth ausgeführt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, wobei die Magnesia zurückbleibt. Das Schwefelkalium bildet nun weiter mit Schönit Kaliumsulfat, entweder in der Glühhitze:



$$4K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + K_2S = 5K_2SO_4 + 4MgO + 4SO_2,$$

oder in wässriger Lösung:



$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + K_2S + H_2O = 2K_2SO_4 + MgO + H_2S.$$

Kaliumsulfat bildet sich auch, wenn dss Doppelsulfat mit soviel Kohle geglüht wird, dass folgende Reaction eintreten kann:



$$4K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 4C = 3K_2SO_4 + K_2S + 4MgO + 4SO_2 + 4CO_2.$$

Die Bildung des Kaliumsulfids ist zur vollständigen Abscheidung der Magnesia aus dem Doppelsalz durchaus erforderlich (D. P. 15747).

Die vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall führen indessen in etwas modificirter Form die ursprüngliche Reaction von SCHWARZ aus, also ohne Bildung von Schwefelkalium (D. P. 31148).

Nach MÜLLER entsteht Kaliumsulfat durch Zusammenschmelzen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Magnesiumsulfat, Chlorkalium und Eisenoxyd, wobei das Magnesium in eine Verbindung übergeht, die in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich ist. Dasselbe erfolgt, wenn man Schönit mit Eisenoxyd (Pyritabbrände) glüht. Das Kaliumsulfat wird ausgelaugt (D. P. 32325)..

Kaliumsulfat wird ferner technisch aus den bei der Fabrikation von Jod und Chlorkalium aus Kelpsalzen entfallenden Laugen dargestellt. Das Salz enthält stets viel Natriumsulfat, auch Chlorkalium und Alkalicarbonate.

Eigenschaften. Das Kaliumsulfat krystallisirt in farblosen, harten, luftbeständigen, sechsseitigen Säulen, welche in der Glühhitze schmelzen. Ihr Geschmack ist salzig bitter. Die Dichtigkeit ist 2·662 [KOPP (81)].

100 Thle. Wasser lösen nach GAY-LUSSAC (82)

bei	0°	8·36	Thle. Salz
„	12·72°	10·52	„ „
„	49·08°	16·91	„ „
„	63·90°	19·29	„ „
„	101·50°	26·33	„ „

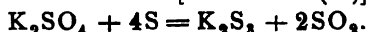
Volumgewicht der Lösungen von Kaliumsulfat bei 15° [GERLACH (83)].

Vol.-Gew.	Proc. K_2SO_4	Vol.-Gew.	Proc. K_2SO_4
1·00829	1	1·04947	6
1·01635	2	1·05790	7
1·02450	3	1·06644	8
1·03277	4	1·07499	9
1·04105	5	1·08305 (gesättigt)	9·92

Lösungen von Natrium-, Magnesium- und Kupfersulfat lösen das Kaliumsulfat leichter, als dies von reinem Wasser geschieht (Pfaff). Es ist unlöslich in absolutem Alkohol, in wässrigem Weingeist wenig löslich nach Maassgabe des vorhandenen Wassers.

Beim Erhitzen mit Salmiak wird das Kaliumsulfat in Chlorkalium umgewandelt [H. Rose (84)]. Eisen zersetzt das Sulfat bei Rothglut. Man erhält auf diese Weise Kali, gemischt mit Eisenoxyd und Eisensulfid [d'Heureuse (85)].

Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff reduciren das Sulfat bei Rothglut zu Kaliumsulfid und -polysulfid. Schweflige Säure wirkt bei lebhafter Glut nicht auf Kaliumsulfat ein, Schwefeldampf nur bei starker Rothglut, indem sich Kaliumpolysulfid und schweflige Säure bilden [Berthelot (86)].



$$K_2SO_4 + 4S = K_2S_3 + 2SO_2.$$

In hoher Temperatur, bei Rothglut, wird Kaliumsulfat durch Chlorwasserstoff zersetzt, bei 100° ist kaum eine Einwirkung zu bemerken [Hensgen (87)]. Bei Einwirkung starker Säuren giebt das Sulfat die Hälfte Schwefelsäure ab, indem sich Kaliumbisulfat bildet. Die dabei auftretenden thermischen Erscheinungen sind genau von Berthelot (88) untersucht worden. Wenn man Kaliumsulfat in heisser, concentrirter Salpetersäure löst, so krystallisirt beim Erkalten zunächst Kaliumbisulfat, dann Kaliumnitrat, dann eine Verbindung von Kaliumsulfat mit Salpetersäure aus; Phosphorsäure verhält sich ähnlich wie Salpetersäure [Jacquelain (80)].

Das Kaliumsulfat findet eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben. Man benutzt es zur Alaun- und Glasfabrikation, als Düngemittel und zur Bereitung von kohlensaurem Kalium nach dem Le Blanc-Verfahren.

Das Kaliumsulfat bildet mit vielen andern Sulfaten gut charakterisirte Doppelsalze. Z. B. die sogen. Vitriole, welche nach der Formel $\overset{II}{M}SO_4 + 7H_2O$ zusammengesetzt sind, wie Magnesiumsulfat, Zinksulfat, geben gut krystallisirende Doppelsalze von der Formel $\overset{II}{M}SO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$. Eine besonders hervorragende Klasse bilden die Alaune, Doppelsulfate von der allgemeinen Formel $\overset{IV}{M_2}(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, welche in Octaëdern krystallisiren, und deren Hauptrepräsentant der Kalialaun, Thonerdekaliumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, ist. Ohne Aenderung der Krystallgestalt können für Kalium in die Constitution des Alauns eintreten: Natrium, Rubidium, Cäsium, Ammonium, Thallium, sowie gewisse organische Basen, Methylamin, Trimethylamin u. s. w.; für Aluminium: Eisen, Mangan und Chrom; für Schwefelsäure: Selen-, Chrom- und Mangansäure, und danach erhalten die Alaune verschiedene Bezeichnungen.

Kalialaun, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$. Der Alaun wird schon von Geber erwähnt, der durch Destillation von Alaunkrystallen den Alaunspiritus, d. h. eine wässrige Schwefelsäure mit schwefliger Säure, darstellte. Im 13. Jahrhundert betrieben Italiener eine Alaunsiederei bei Smyrna, wo ein Alaunfels ausgelaugt wurde. Im 15. Jahrhundert entstand das berühmte Alaunwerk bei Tolfa im Kirchenstaat, wo der jetzt noch gesuchte sogen. römische Alaun aus Alaunstein dargestellt wird. In Deutschland wurde im 16. Jahrhundert Alaunschiefer, ein bituminöse Stoffe und fein vertheilten Schwefelkies enthaltender Thonschiefer, auf Alaun verarbeitet. Die aus dem Verwitterungsprodukt des Schiefers erhaltene Rohlauge, welche Aluminiumsulfat enthält, wurde, wie Agricola und Libavius angeben, mit gefaultem Urin versetzt. Da diese Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak

enthält, so wird man wesentlich Ammoniakalaun erhalten haben. Später benutzte man Potasche. HOFFMANN (im Jahre 1722) war der Meinung, die Potasche würde zugesetzt, weil die Rohlauge zu sauer sei, um für sich krystallisiren zu können und eine fette, schweflige Beimengung enthalte, welche durch das Alkali entfernt werde. Erst LAVOISIER sprach es aus, dass das Kali ein wesentlicher Bestandtheil des Alauns sei, und CHAPTAL sowie VAUQUELIN bewiesen dies experimentell.

Der in grossen, regelmässigen Octaëdern krystallisirende Kalialaun hat 1·724 spec. Gew., ist in Alkohol unlöslich und in heissem Wasser löslicher als in kaltem, wie die nachfolgende Tabelle von POGGIALE (90) angiebt.

100 Thle. Wasser lösen von Kalialaun

	im krystall. Zustande	im wasserfr. Zustande
bei 0° C.	3·90	2·10
„ 10° „	9·52	4·99
„ 20° „	15·13	7·74
„ 30° „	22·01	10·94
„ 40° „	30·92	14·88
„ 50° „	44·11	20·09
„ 60° „	66·65	90·67
„ 70° „	90·67	35·11
„ 80° „	134·47	45·66
„ 90° „	209·31	58·64
„ 100° „	357·48	74·53

Volumgewicht der Lösungen von Kaliumalaun bei 17·5°.

Procente $K_2Al_2(SO_4)_4+24$ aq	Vol.-Gew.
1	1·0065
2	1·0110
3	1·0166
4	1·0218
5	1·0269
6	1·0320

Der Alaun hat einen süsslich zusammenziehenden Geschmack, saure Reaction und löst, ähnlich wie Schwefelsäure, manche Metalle, z. B. Eisen und Zink, unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines basischen Salzes auf. Bis zu 61° C. erhitzt, verliert der Alaun 18 Aeq. Wasser, bei 92° C. schmilzt er in seinem Krystallwasser und bleibt noch längere Zeit flüssig, bevor er erstarrt. Schon bei 100° wird der Alaun wasserfrei (gebrannter Alaun), ohne Schwefelsäure zu verlieren und seine Löslichkeit in Wasser merklich einzubüssen. Bei stärkerem Erhitzen wird derselbe in Wasser schwer löslicher.

Einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, entlässt der Alaun die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure fast ganz, und zwar theils dampfförmig, theils als schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und Thonerde, bei Weissglühhitze Kaliumaluminat zurück.

Ein wasserfreier unlöslicher Alaun wird durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf krystallisirten Alaun in der Wärme erhalten. Auch durch Schmelzen von Thonerde mit saurem schwefelsaurem Kalium erhält man wasserfreien Alaun, der beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser in Form kleiner, sechsseitiger Krystalle zurückbleibt (SALM-HORSTMAR).

Mit Chlorkalium oder Chlornatrium erhitzt, entwickelt Alaun Chlorwasser-

stoffsäure, in concentrirter Lösung aber, mit Chlorkalium gekocht, lässt er unter Entweichung von Chlorwasserstoff einen schwer löslichen, basischen Alaun absetzen, mit Chlornatrium schwieriger und mit Salmiak fast gar nicht.

Wird frisch gefällte Thonerde in einer Lösung von Alaun gekocht, so verbindet sich ein Theil der Erde mit dem Salze und bildet dann drittel-basisch-schwefelsaure Thonerde (unlöslicher Alaun), die ausserdem noch entsteht, wenn man eine siedende Alaunlösung durch kohlensaure Alkalien unvollständig zersetzt.

In der Technik sogen. neutraler Alaun, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_6H_6$, richtiger basischer Alaun, bildet sich, wenn man eine Lösung von Alaun kalt mit Thonerdehydrat digerirt, oder wenn man einer Auflösung von Alaun eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron in kleinen Antheilen zusetzt. Der sogleich unter Entweichen von Kohlensäure entstehende Niederschlag löst sich im Anfange wieder auf; ist aber der Auflösung so viel von den kohlensauren Alkalien wie möglich zugesetzt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, so nennt man die Auflösung einen neutralen Alaun.

Beim Erhitzen der Lösung des neutralen Alauns auf 40° scheidet sich der oben erwähnte unlösliche, noch basischere Alaun als $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_6H_6$ ab, während gewöhnlicher Alaun in Lösung bleibt.

Lässt man eine Alaunlösung, die wenig neutralen Alaun enthält, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man Alaunkrystalle in Würfeln, sogen. cubischen Alaun, der zuweilen auch unter dem aus Italien (gewöhnlich als römischer Alaun) importirten Alaun mit oktaedrischen Krystallen sich zusammenfindet.

Nach PERSOZ und D'ARCET (91) liefert dieser cubische Alaun Oktaeder, wenn man ihn bei 43° auflöst und krystallisiren lässt.

Darstellung (92). Die zur Darstellung des Alauns angewandten Materialien sind entweder:

A. solche, in denen sämmtliche zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile enthalten sind (natürliche Alaune, Alaunstein, manche Alaunschiefer) oder

B. solche, welche nur die zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde erforderlichen Elemente enthalten und einen Zusatz von Alkali erfordern (die meisten Alaunschiefer, die Alaunerden, thon- und schwefelkieshaltige Braun- und Steinkohlen), und

C. solche, welche nur die Thonerde enthalten, und denen Schwefelsäure und Alkalien zugesetzt werden müssen (Thon, Kryolith, Bauxit) oder nur Schwefelsäure (Feldspath).

A. 1. Kalialaun kommt mit Haarsalz, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, in Sicilien, in der Solfatara bei Neapel und in grösseren Mengen in Tenessee vor, ferner in den Brandfeldern von Steinkohlenlagern, z. B. bei Duttweiler. In Solfatara benutzt man die natürliche Wärme des Bodens zur Auslaugung des Materials. Aus der Lösung krystallisirt sehr reiner, cubischer Alaun.

2. Alaunfels und Alaunstein (Alunit, Alaunspath). Der Alaunfels ist eine durch Wirkung vulcanischer schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoffgas und Wasserdämpfen auf Trachyt (Feldspathlava) gebildete poröse Gebirgsart, welche z. B. zu Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaate, zu Montione im Herzogthum Piombino, im Beregher und Zempliner Comitat, besonders bei Tokay in Ungarn, auf den Inseln Milo, Argentina und Nipoligo im griechischen Archipel, am Mont d'Or in Frankreich, zu Samsin in Kleinasien etc. vorkommt.

Dieser Alaunfels besteht im Wesentlichen aus einem dichten, bisweilen krystallinisch-körnigen Gemenge von Alaunstein [wesentlich $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 2Al_2(OH)_6$] und Quarz.

Dem Alunit wird durch gelindes Erhitzen Wasser entzogen, wobei unter Zurücklassung von unlöslicher Thonerde Alaun entsteht. Das Glühen wird zu Tolfa in niedrigen Schachtöfen ausgeführt, zu Civita-Vecchia in Haufen. Die bei 40—45° bis 1·114° B. eingedampfte Lauge wird zur Krystallisation in hölzerne Fässer gebracht, wobei sich ein rosenrother Schlamm (*merdacio*)

mit absetzt, welcher den Krystallen eine charakteristische schwach rosenrothe Färbung ertheilt, beim Auflösen des Alauns in Wasser aber zurückbleibt. Die geklärte Mutterlauge giebt bei weiterem Abdampfen und Abkühlen hauptsächlich cubischen Alaun.

3. Alaunschiefer ist ein hauptsächlich im Silur und Devon vorkommender, dem Thonschiefer ähnlicher, von Bitumen grau-schwarz gefärbter, matter oder metallisch-hellglänzender Schiefer, mit Ueberresten organischer Körper, gemengt mit Thon, fein zertheiltem Schwefelkies, sowie etwas kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia. Bisweilen enthalten die Alaunschiefer Kali.

Die Verarbeitung ist ähnlich wie die des Alunits.

B. 1. Die eigentlichen Alaunerze, aus denen der meiste Alaun dargestellt wird, nämlich der Alaunschiefer meist ohne und nur zuweilen bei eingemengtem Feldspath mit einem geringen Kaligehalte und die Alaunerde. Letztere ist ganz ähnlich zusammengesetzt, wie der Alaunschiefer, nur kieselsäureärmer, von erdiger Beschaffenheit, weich, leicht zerreiblich und reicher an kohligen Bestandtheilen, wodurch sie eine dunkelbraune Farbe erhält. Eine Ablagerung der Alaunerde liefert seit drei Jahrhunderten dem Alaunwerke Schwemsal bei Düben seinen Erzbedarf.

Man überlässt die Alaunerze der Verwitterung oder unterzieht sie einem Röstprocess bei schwacher Rothglut. Sodann sucht man auf kürzestem Wege eine Lauge von 20—25° B. zu erzeugen.

Die Rohlauge enthält im Wesentlichen schwefelsaure Thonerde, mehr oder weniger Eisenoxydul- und Eisenoxydsulfat, geringe Quantitäten von schwefelsaurem Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Ammoniak, Mangan, sowie Chlormagnesium, Chloraluminium und freie Schwefelsäure. Bei kohlenreichen, in hoher Temperatur veraschten Erzen enthält die Rohlauge in der Regel kaum freie Säure. Während schwefelsaures Eisenoxydul sich von dem schwerer löslichen Alaun beim Krystallisiren trennen lässt, geht Eisenoxyd auch beim Umkrystallisiren an Stelle der Thonerde in die Krystalle ein und kann durch Auswaschen nicht fortgeschafft werden. Zur Beseitigung des Eisengehaltes unterwirft man die Lauge entweder einer Oxydation oder Reduction. Bei der Oxydation sucht man durch Stehenlassen derselben an der Luft, durch Gradiren, sowie beim nachherigen Eindampfen das Eisen als basisches Eisenoxydkali (Vitriolschmand) abzuschneiden. Vortheilhafter ist es, eine Reduction des Eisenoxydsulfats zu nutzbarem Eisenoxydulsulfat auszuführen. Dies geschieht bei gewöhnlicher Temperatur (bei höheren scheidet sich ein Theil dreibasisches Eisenoxydsulfat ab) durch Eisen, indem man die Rohlauge mit Eisenabfällen in einer Bütte bei 10—20° C. so lange (6—10 Stunden) zusammenlässt, bis die gelbe oder braune Farbe in Grün übergegangen ist, worauf man die Lauge, nachdem sie von einem Gypsabsatz getrennt, concentrirt.

Das Versieden der Lauge findet in Pfannen, Kesseln oder Flammöfen statt. Beim Eindampfen scheidet sich basisches Eisenoxydsulfat (Vitriolschmand) ab. Dann lässt man Eisenvitriol auskrystallisiren und hat schliesslich eine Lösung von 1·4 Vol.-Gew., die Aluminiumsulfat und wenig Ferrisulfat enthält.

Die geklärte Garlauge lässt man in grosse, flache Holzkästen (Schüttel-, Rühr-, Kühl- oder Mehlkästen) ab, kühlt dieselbe durch Umrühren, fügt eine in möglichst wenig Wasser gelöste, heisse Kalisalzlösung hinzu und rührt oder schüttelt dabei fortwährend um (das Schütteln), wobei sich sofort und während des Erkaltens nach 2—8 Tagen der Alaun als ein krystallinisches Pulver (Alaunmehl) abscheidet. Beide Lösungen werden zur Verminderung des Alaunverlustes möglichst concentrirt angewendet.

Die Wahl des Fällungsmittels hängt hauptsächlich von dessen Preis, dann aber auch von der Beschaffenheit der Garlauge ab, ob dieselbe z. B. freie Säure enthält oder im Wesentlichen nur neutrale schwefelsaure Thonerde oder neben dieser mehr oder weniger fremde schwefelsaure Salze, namentlich Eisensalze.

Man benutzt neutrales oder saures schwefelsaures Kalium, letzteres, wenn basisch schwefelsaure Thonerde zugegen ist, ferner Chlorkalium (Digestivsalz) als das billigste Kalisalz dann, wenn neben der schwefelsauren Thonerde so viel andere schwefelsaure Salze von Eisenoxydul, Eisenoxyd, Magnesia etc. vorhanden sind, dass sich die zur Alaunbildung erforderliche Menge schwefelsaures Kalium bilden kann, während das Eisen als leicht lösliches Chlorid nicht an der

Krystallisation Theil nimmt. Damit kein Aluminiumchlorid in Lösung gehe, wendet man oft ein Gemenge von Kaliumsulfat und -Chlorid an. Unreine, an schwefelsaurem Kalium reiche Potasche findet ebenfalls Anwendung.

Das erhaltene Alaunmehl wird mit kaltem Wasser gewaschen, centrifugirt und durch Umkrystallisiren (Raffiniren) aus heissem Wasser gereinigt.

2. Schwefelkies und Thon enthaltende Stein- und Braunkohlen können nach der Veraschung in ähnlicher Weise wie Alaunerz auf Alaun verarbeitet werde.

C. Hierher gehören diejenigen Methoden, nach denen man thonhaltige Substanzen, z. B. Thon, Alaunschiefer, Kieselschiefer, entweder direkt mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Dämpfen behandelt, oder die Thonerde führenden Körper (Feldspath, Kryolith) zuvor aufschliesst.

Auch kann man thonhaltige Substanzen mit Schwefelkies mengen, rösten und auslaugen (Methoden von GOSSAGE und RICHARDSON).

1. Thon (Pfeifenthon) wird zunächst mässig geglüht, damit er mehr Porosität erlangt und die auf ihn einwirkende Schwefelsäure besser eindringen und das darin möglicher Weise enthaltene Eisen völliger oxydirt werden kann. Nachdem derselbe gepulvert und gesiebt ist, wird er mit 45 ⅌ seines Gewichts Schwefelsäure von etwa 48—50° B. in einem Flammofen, dessen Sohle aus gemauerten Pfannen besteht, angerührt und darin bis zu 70° erhitzt, welches mit Hilfe der vom Calcinirofen überflüssig weggehenden Wärme geschehen kann. Es tritt die Zersetzung ein, indem sich unter Bildung von schwefelsaurer Thonerde die Kieselsäure abscheidet, wodurch die Masse consistenter wird. Dieselbe wird alsdann aus dem Ofen entfernt und einige Zeit der Luft ausgesetzt, um noch die völlige Zersetzung des Thons durch Schwefelsäure herbeizuführen, so dass sie nun ausgelaugt werden und die schwefelsaure Thonerde enthaltende Rohlauge, wie früher angegeben, mit schwefelsaurem Kalium versetzt werden kann.

Aehnliche Verfahren sind zur Verarbeitung von Schiefer, sowie von Thonerdephosphaten (Redonda-Phosphat) angegeben.

2. Gewisse Alaunschiefer, besonders die alten Alaunschieferhalden bei Ampsin bei Lüttich, werden der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt. Die schweflige Säure wird hier durch Rösten von Zinksulfiderzen erhalten. In Berührung mit Luft und feuchtem Thonerdesilicat veranlasst sie die Bildung von schwefelsaurer Thonerde.

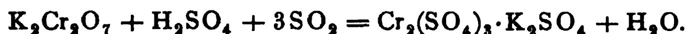
3. In Bezug auf Methoden, um aus Feldspath, $K_2Si_2O_7 \cdot Al_2Si_2O_9$, durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat oder mit Flussspath und Schwefelsäure Alaun zu gewinnen, sei auf MUSPRATT's Chemie verwiesen; desgleichen für die Verarbeitung des Kryoliths, $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl$, auf Thonerde und weiter auf Alaun.

4. Bauxit, wesentlich Thonerdehydrat, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, wird jetzt vielfach zur Alaungewinnung benutzt. Das Mineral wird mit Aetznatron, oder mit kohlensaurem Natrium, oder mit schwefelsaurem Natrium und Kohle aufgeschlossen, wobei Natriumaluminat erfolgt. Aus der wässrigen Lösung wird durch Kohlensäure Thonerde gefällt, die zur Alaunbereitung benutzt werden kann. Oder Bauxit wird direkt mit Schwefelsäure erhitzt. Beim Behandeln des Breis mit Wasser bleibt Kieselsäure zurück, und aus der wässrigen Lösung des Sulfats kann ein nicht sehr reiner Alaun gefällt werden.

Der Alaun wird besonders in der Färberei als Beize angewendet, und sein Handelswerth hängt hauptsächlich vom Eisengehalte ab. Derselbe wird um so geringer, je öfter man den Alaun umkrystallisirt. Auch kann man das Eisenoxyd aus eisenhaltigem Alaun dadurch abscheiden, dass man die Lösung des letzteren mit wenig kohlensaurem Kalium versetzt und mit dem dadurch niedergeschlagenen basischen Alaun digerirt. Dabei geht Thonerde in Lösung und Eisenoxyd fällt aus. In Bezug auf die sonstigen zahlreichen Vorschläge, Alaun von einem Eisengehalt zu befreien, sei auf Specialwerke verwiesen.

Der Alaun wird ferner zur Darstellung von Lackfarben, zur Weissgerberei, in der Papierfabrikation zum Leimen in Form von harzsaurer Thonerde, als Desinfections- und antiseptisches Mittel, in der Medizin als Adstringens und zu mancherlei andern Zwecken verwendet.

Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, bildet sich beim Zusammenbringen der Lösungen von Chromisulfat und Kaliumsulfat. Leicht erhält man den Alaun, indem man eine Lösung von Kaliumbichromat mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt und mit einem Reductionsmittel, z. B. schwefliger Säure, behandelt:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + H_2O.$$

In der organischen Chemie ist ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein sehr gebräuchliches Oxydationsmittel. Bei solchen Oxydationen wird die von der Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Chromsäure durch den organischen Körper zu Chromoxyd reducirt; man hat also hier zur Bildung von Chromalaun mehr Schwefelsäure nöthig als bei Anwendung von schwefliger Säure.

Der Chromalaun krystallisirt in grossen, dunkelrothen, fast schwarzen Octaëdern, welche in dünnen Schichten das Licht rubinroth durchfallen lassen. Dieselben lösen sich in 7 Thln. Wasser von 15°. Die dunkelblauviolette Lösung wird bei 75° grün, indem das Chromisalz in die grüne, amorphe Modification übergeht (vergl. Bd. III, pag. 18). Der Chromalaun verliert bei 35° die Hälfte seines Krystallwassers, bei 100° wird er unter fernerem Wasserverlust grün und bei 350° wasserfrei.

Chromalaun findet in der Färberei und Druckerei als Beizmittel Verwendung, ferner zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi. Das aus der grüngewordenen Lösung mittelst Alkohols gefällte amorphe, grüne, basische Salz dient wohl zum Grünfärben von Kautschukwaaren und Oelfirniss.

Wenn man Chromoxyd oder sein Sulfat mit Kaliumbisulfat zusammenschmilzt, so bilden sich grüne, mikroskopische Nadeln von Trikaliumchromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$.

Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$. Das Ferrikaliumsulfat entsteht, wenn zu einer Lösung von Ferrisulfat die nöthige Menge Kaliumsulfat gesetzt und die concentrirte Lösung bei etwa 0° stehen gelassen wird. Das Doppelsulfat bildet hellviolette Octaëder und löst sich in etwa 5 Thln. kalten Wassers. Wenn man die Lösung mit etwas Alkali versetzt und die dunkle Flüssigkeit verdunsten lässt, so scheiden sich durchsichtige, gelbbraune Tafeln eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung



$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5K_2SO_4 + 2Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 16H_2O$$

aus, welche das Licht polarisiren. Die Lösung zersetzt sich leicht in Eisenalaun und unlösliches basisches Ferrisulfat.

Die Kalialaune des Indium- und Galliumsulfats sind wenig genau untersucht (s. pag. 330 u. 319).

Die Alaune der übrigen Metalle der Eisengruppe s. bei diesen.

Didymkaliumsulfat, $Di_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, entsteht als weisser, körniger Niederschlag, der bald rosenroth wird, wenn die Lösungen der beiden Sulfate mit einander vermischt werden. Es löst sich in 83 Thln. Wasser von 18°. Beim Auskochen des Niederschlags mit Wasser geht Kaliumsulfat in Lösung, und es bleibt das Salz $Di_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$. Durch Vermischen der siedenden Lösungen der einfachen Sulfate erhielt CLEVE (92) das Salz $Di_2(SO_4)_3 \cdot 4K_2SO_4$, durch Zusatz von Kaliumsulfat zu einer kalten Lösung von essigsaurem Didym das Salz $2Di_2(SO_4)_3 \cdot 9K_2SO_4 + 3H_2O$.

Cerokaliumsulfat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, schwer lösliches Salz, welches beim Vermischen der betreffenden Sulfate entsteht. Es ist auch das Salz $Ce_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$ bekannt [CZUDNOWITZ (93), HERRMANN (94)].

Cerikaliumsulfat, $Ce(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4 + 2H_2O$, dunkelgelber, körniger Niederschlag, der beim Vermischen der Sulfate entsteht und in wässrigem schwefelsaurem Kalium unlöslich ist [Marignac (95)].

Berylliumkaliumsulfat, $BeSO_4 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$, entsteht nach Awdejeff (96), wenn eine Lösung von 14 Thln. Kaliumsulfat und 15 Thln. krystallisirtem Berylliumsulfat bei niedriger Temperatur verdunstet. In kaltem Wasser wenig löslich.

Cadmiumkaliumsulfat, $CdSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$, analog dem entsprechenden Zinkvitrioldoppelsalze zusammengesetzt. Man bereitet es zweckmässig durch Sättigen einer Lösung von Kaliumbisulfat mit Cadmiumcarbonat, Zusatz von etwas Schwefelsäure und freiwilliges Verdunsten. Die Krystalle verwittern und zersetzen sich leicht [Mitscherlich, v. Hauer (97)].

Calciumkaliumsulfat, $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 + H_2O$, kommt in der Natur als Syngenit vor und entsteht beim Digeriren von fein gepulvertem Gyps mit höchst concentrirter Kaliumsulfatlösung. Es krystallisirt im monoklinen System. Das feine Pulver des Doppelsalzes löst sich in Wasser, die Lösung trübt sich aber bald, indem sich Gypskrystalle ausscheiden, während Kaliumsulfat in Lösung bleibt.

Kaliumbisulfat, $KHSO_4$. Dies Salz kommt in seidenartigen Krystallen als Miesnit in vulcanischen Emanationen vor. Man erhält es durch Erhitzen von 13 Thln. Kaliumsulfat mit 8 Thln. englischer Schwefelsäure; es entfällt als Nebenprodukt bei Darstellung von Salpetersäure aus Kalisalpeter. Es krystallisirt in rhombischen Pyramiden, welche bei etwa 200° schmelzen. Das Vol.-Gew. ist 2·478. Es hat einen bittern Geschmack und saure Reaction, ist leicht löslich in Wasser,

bei	0°	in	2·95	Thln.
„	20°	„	2·08	„
„	40°	„	1·59	„
„	100°	„	0·88	„

Die gesättigte Lösung siedet bei 108° (Kremers).

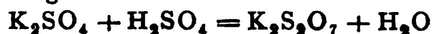
Will man es aus Wasser umkrystallisiren, so scheidet sich erst normales Kaliumsulfat aus, dann bilden sich monokline Krystalle von der Formel $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, und zuletzt krystallisirt saures Salz.

Man verwendet das Salz zum Aufschliessen von Mineralien, welche von Schwefelsäure bei deren Siedepunkte nicht angegriffen werden.

Es sind noch andere saure Kaliumsalze der Schwefelsäure bekannt. Ausser dem eben erwähnten $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, welches monokline Krystalle bildet, existirt nach Phillips (98) noch das Salz $K_2SO_4 \cdot 2KHSO_4$, welches in asbestartigen Fäden sich aus einer Lösung des neutralen Salzes in wässriger Schwefelsäure ausscheidet. Ein Salz $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$ entsteht nach C. Schultz (99), wenn das neutrale Salz mit weniger als 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Es krystallisirt in grossen, farblosen Säulen, die bei 95° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen.

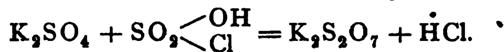
Auch mit Phosphorsäure und Salpetersäure vereinigt sich das Kaliumsulfat zu leicht zersetzbaren Salzen [Jacquelain (100)].

Pyroschwefelsaures Kalium, $K_2S_2O_7$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. normalem Sulfat mit 1 Mol. concentrirter Schwefelsäure, bis die Masse bei schwacher Glühhitze ruhig fliesst:



$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

[SCHULTZ-SELLACK (101)]. Es entsteht auch durch Erhitzen von Kaliumsulfat mit Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin:



$$K_2SO_4 + SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl} = K_2S_2O_7 + HCl.$$

Es krystallisirt in prismatischen Nadeln von 2·277 spec. Gew., die bei 210° schmelzen. In Wasser löst es sich unter Bildung von saurem Sulfat.

Kaliumdithionat, unterschwefelsaures Kalium, $K_2S_2O_6$, wird durch Zersetzung von Bariumdithionat mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat oder -sulfat dargestellt. Ferner entsteht es durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Kalium mit Braunstein. Aus der Lösung scheidet es sich in wasserfreien, hexagonalen Prismen aus vom spec. Gew. 2·277. Sie drehen die Ebene des polarisirten Lichtes etwa $\frac{2}{3}$ so stark wie Quarz nach rechts oder nach links [PAPE (102)]; die wässrige Lösung ist optisch inactiv. In höherer Temperatur zersetzt sich das Salz in schweflige Säure und Kaliumsulfat.

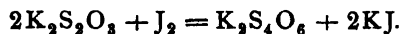
Kaliumtrithionat, $K_2S_3O_6$, entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Kaliumthiosulfat:



$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$$ [PLESSY (103)].

Kleine, vierseitige Prismen, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Glühen zersetzt sich das Salz in Schwefel, schweflige Säure und Kaliumsulfat.

Kaliumtetrathionat, $K_2S_4O_6$, wird erhalten, wenn man Jod nach und nach zu einer Lösung von Kaliumthiosulfat setzt:



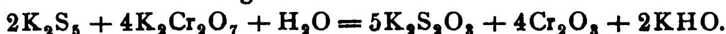
$$2K_2S_2O_3 + J_2 = K_2S_4O_6 + 2KJ.$$

Erwärmung ist dabei zu vermeiden. Das ausgeschiedene Salz wird in warmem Wasser gelöst, von etwa vorhandenem Schwefel abfiltrirt, und die Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt. Beim Erkalten bilden sich grosse Krystalle [FORDOS und GÉLIS (104)]. Das Salz wird bei 125° noch nicht zersetzt; in höherer Temperatur zerfällt es in Schwefel, schweflige Säure und Kaliumsulfat.

Kaliumpentathionat, $K_2S_5O_6$, entsteht nach RAMMELSBERG durch Sättigen von Pentathionsäure mit Kali. Die Existenz der Pentathionsäure ist aber sehr zweifelhaft [SPRING (106)].

Kaliumthiosulfat (auch unterschwefligsaures Kalium genannt), $K_2S_2O_3$ oder $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{SK}{OK}$. Das Salz wird durch Kochen einer Lösung von neutralem Kaliumsulfit mit Schwefel erhalten. Oder man löst Schwefel in Aetzkalilauge und leitet schweflige Säure in die Lösung, bis kein Schwefel mehr ausfällt. Es bildet sich auch, wenn man eine Lösung von Kaliumbisulfit in eine solche von Schwefelkalium giesst.

Nach KESSLER (107) entsteht es, wenn man zu einer warmem Lösung von Kaliumpentasulfid eine Lösung von Kaliumbichromat setzt:



$$2K_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = 5K_2S_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 2KHO.$$

Die vom Chromoxyd filtrirte Lösung giebt beim Verdampfen zarte Prismen von der Zusammensetzung $3K_2S_2O_3 + H_2O$ [RAMMELSBERG (108)]. Dies Hydrat ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ein in grossen, rhombischen Oktaëdern krystallisirendes Hydrat bildet sich, wenn eine heisse Lösung von neutralem Kaliumchromat mit einer Lösung von Kaliumpentasulfid vermischt wird. KESSLER schreibt diesem Salz die Zusammensetzung $3K_2S_2O_3 + 5H_2O$ zu. Aus der Mutterlauge erhält man noch hexagonale Krystalle von der Formel $K_2S_2O_3 + H_2O$ [DOPPING (109)]. Ein Hydrat $K_2S_2O_3$

$+ 2H_2O$ hat PLESSY in Form sehr schöner Krystalle erhalten durch 20 Minuten langes Kochen einer Lösung von neutralem Kaliumsulfat mit Schwefelblumen (110).

Kaliumselenat, $KSeO_4$. Das Salz gleicht ganz dem Sulfat und ist diesem isomorph. Zur Darstellung schmilzt man 1 Thl. Selen mit 2 Thln. Kaliumnitrat und löst die Masse in Wasser. Es krystallisirt wasserfrei und hat das Vol.-Gew. 3·052.

Kaliumbiselenat, $KHSeO_4$, entsteht durch Mischen des neutralen Salzes mit Selensäure, isomorph dem Bisulfat [MITSCHERLICH (111)].

Kaliumselenit, $K_2SeO_3 + H_2O$, krystallisirt in sehr zerfliesslichen, vierseitigen Tafeln [NILSON (112)]. Man erhält es durch Sättigen von seleniger Säure mit Kaliumcarbonat.

Kaliumbiselenit, $KHSeO_3$. Die mit 1 Aeq. seleniger Säure versetzte Lösung des neutralen Selenits wird zur Syrupconsistenz eingedampft. Es scheiden sich dann federförmige Krystalle aus (BERZELIUS), welche zerfliesslich sind und bei Rothgluth in neutrales Salz übergehen.

Nach BERZELIUS existirt noch ein vierfach selenigsaures Kalium, $KH_3Se_2O_6$, welches nicht krystallisirbar und zerfliesslich ist. NILSON hat das Tetraselenit in Form luftbeständiger, sehr leicht löslicher, glänzender Prismen erhalten.

Kaliumtellurat, $K_2TeO_4 + 5H_2O$, wird durch Sättigen von Tellursäure mit Kalihydrat erhalten, welches, wenig löslich in Alkali, sich als dicke Masse ausscheidet. Aus der wässrigen Lösung werden durch Alkohol ölige Tropfen gefällt, die allmählich ein Hanfwerk kleiner Prismen bilden. Man kann das Tellurat auch durch Erhitzen von Tellur mit Salpeter darstellen.

Das Bitellurat, $KHTeO_4 + 4H_2O$, aus den berechneten Mengen Tellursäure und Kaliumcarbonat dargestellt, bildet kleine, farblose Krystalle, in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich.

Auch ein Tetratellurat wird in analoger Weise erhalten. Es ist in kaltem Wasser, sowie in Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure wenig löslich. Es krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, gelblichen Krystallhaufen. Auch beim Schmelzen von Salpeter mit telluriger Säure bei niedriger Temperatur entsteht das Salz. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Salpetersäure gefällt (BERZELIUS).

Kaliumtellurit, K_2TeO_3, entsteht durch Schmelzen von gleichen Molekülen telluriger Säure mit Kaliumcarbonat. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu grossen Krystallen, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich sind. In analoger Weise entsteht das Bitellurit. Das geschmolzene Salz ist gelb. Kaltes Wasser zersetzt dasselbe, heisses löst es; die Lösung lässt beim Erkalten körnige Krystalle von Tetratellurit ausfallen, während neutrales Salz in Lösung bleibt. Wird die heisse Lösung mit einer Lösung von neutralem Tellurit vermischt, so scheidet sich beim Eindampfen Bitellurit aus (BERZELIUS). Das Tetratellurit wird durch kaltes Wasser in neutrales Salz und tellurige Säure zersetzt, durch warmes Wasser in letztere und Bitellurit (BERZELIUS).

Kaliumcarbonat, Potasche, K_2CO_3. Dieses Salz wurde im Grossen früher ausschliesslich aus der Asche von Landpflanzen, besonders von Holzarten, dargestellt. Auch jetzt geschieht dies noch in grossem Maassstabe in holzreichen Gegenden, besonders in Canada, den Vereinigten Staaten, Mähren, Galizien und in den Steppen Südrusslands und Ungarns. Je nachdem die durch Verbrennen ganzer Bäume oder die aus Feuerungsanlagen gewonnene Asche verarbeitet wird, unterscheidet man zwischen Waldasche und Brennasche.

Das von den Pflanzen dem Erdboden entnommene Kali ist im Pflanzenkörper hauptsächlich an organische Säuren gebunden. Beim Verbrennen gehen die organisch sauren Kaliumsalze in kohlensaures Kalium über. Der Kaligehalt verschiedener Pflanzen ist sehr verschieden

Fichte	liefert	0·045%	Kaliumcarbonat
Pappel	„	0·075%	„
Buche	„	0·145%	„
Eiche	„	0·153%	„
Weide	„	0·285%	„
Ulme	„	0·390%	„
Weizenstroh	„	0·390%	„
Diestel	„	0·50%	„
Weinrebe	„	0·55%	„
Gerstenstroh	„	0·58%	„
Farrnkraut	„	0·62%	„
Maisstengel	„	1·75%	„
Sonnenblumenstengel	„	2·00%	„
Brennnessel	„	2·503%	„
Erdrauchkraut	„	7·90%	„

Am häufigsten wird Buchenholzasche verwendet. Dieselbe enthält 15·40% Kaliumcarbonat, 2·27% Kaliumsulfat, 3·4% Natriumcarbonat, 0·2% Chlornatrinm, 78·73% unlösliche Bestandtheile. Die Asche von Getreidestroh enthält viel Kieselsäure und ist deshalb zur Potaschegewinnung nicht geeignet.

Die Asche wird mit Wasser benetzt und in die Laugegefässe, die sogen. Aescher, eingestampft. Dies sind hölzerne Fässer in der Form abgestumpfter Kegel mit einem Siebdoppelboden, der mit Stroh belegt ist. In Amerika setzt man der Asche vor dem Auslaugen Kalk zu; deshalb ist die amerikanische Potasche immer reich an Aetzkali. Bei dem Auslaugen mit Wasser gehen 25—30% in Lösung. Der unlösliche Rückstand, welcher Sand, Thon und Phosphate enthält, kann in der Glasfabrikation oder als Düngemittel benutzt werden. Die durch organische Stoffe braun gefärbte Lauge wird in eisernen Pfannen so weit eingedampft, bis eine Probe beim Erkalten fest wird. Man lässt nun entweder die Masse in der Pfanne erkalten, worauf sie mit Meissel und Hammer losgeschlagen werden muss (ausgeschlagene Potasche, 6% Wasser enthaltend), oder man bringt sie unter beständigem Rühren mit eisernen Stangen zum Erstarren (ausgerührte Potasche, 12% Wasser enthaltend). Die Rohasche ist durch organische Stoffe braun gefärbt. Zur Entfernung derselben und des Wassers wird sie unter Rühren in Flammöfen calcinirt, wobei die Temperatur aber nicht bis zum Schmelzen der Potasche gesteigert werden darf, weil sonst die durch die Schmelze eingehüllten organischen Stoffe der Verbrennung entzogen würden. Früher geschah die Calcination in Töpfen oder Potten, daher der Name Potasche. Das Erhitzen wird beendet, wenn die Masse eine bläuliche Färbung annimmt. Diese wird durch eine Spur mangansaures Kalium verursacht, welches Salz nur dann entstehen bezw. bestehen kann, wenn keine organische Substanz mehr vorhanden ist. Die Potasche wird dann, da sie sehr hygroskopisch ist, rasch in Fässer verpackt. Die Potasche wird im Handel nach dem Lande ihrer Herkunft bezeichnet. Geschätzt ist die russische Sonnenblumenasche mit etwa 50% K_2CO_3 und die Kasanasche mit etwa 60% K_2CO_3. Diese Potaschen enthalten ausser Kaliumcarbonat noch Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kalihydrat und Natriumcarbonat.

Viel Potasche wird, besonders in Frankreich, aus der Rübenmelasse gewonnen. Die beträchtlichen Mengen Kali, welche die Zuckerrübe dem Boden entzieht, gehen in den Saft über und finden sich nach Auskrystallisirung des Zuckers in der Mutterlauge, der sogen. Melasse. Diese Flüssigkeit von einer Dichte von 40—42° B. enthält noch viel Zucker, der ohne weiteres nicht mehr krystallisirt und deshalb vielfach der Gährung unterworfen wird, nachdem die Melasse mit Wasser bis auf 8—11° verdünnt worden und der nicht gährungsfähige Rohrzucker durch

Ansäuern mit Salzsäure in gährungsfähigen Zucker umgewandelt worden ist. Der durch Hefegährung entstandene Alkohol wird abdestillirt, und die rückständige Schlempe *(Vinasse)* wird nun nach der Neutralisirung mit Kalk eingetrocknet und calcinirt, wobei die Schlempekohle als graue, poröse Masse mit 30—35% K_2CO_3, 18—20% Na_2CO_3, 18—22% KCl, 6—8% K_2SO_4 und 15—28% unlöslichen Stoffen zurückbleibt. Neuerdings wird die Schlempe der trocknen Destillation aus Retorten unterworfen, wobei man werthvolle, stickstoffhaltige Stoffe, Ammoniak und dessen methylirte Substitutionsprodukte, besonders Trimethylamin sowie Methylalkohol, gewinnt. Die Schlempekohle wird nun systematisch ausgelaugt. Beim Eindampfen der Lauge scheidet sich zunächst Kaliumsulfat, dann Soda aus, welche Salze ausgesogget werden. Beim Erkalten der Lauge fällt dann Chlorkalium mit 10—12% Kaliumsulfat. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge scheidet sich Soda aus und beim Erkaltenlassen ein Gemisch von Soda und Potasche. Die letzte Mutterlauge wird eingetrocknet und calcinirt und giebt eine rohe Potasche mit 84% K_2CO_3, 7% Na_2CO_3, 3% KCl, 4% K_2SO_4, 2% Wasser und unlöslichen Stoffen. Durch Raffination erhält man eine Potasche von über 90% K_2CO_3.

Ein interessantes Rohmaterial für die Gewinnung von Potasche ist der Schafwollschweiss *(Suint)*. Die Kalisalze, welche die Schafe in ihrer Nahrung aufnehmen, werden grösstentheils durch die Haut wieder ausgeschieden und als Wollschweiss in der Wolle abgelagert. Der Wollschweiss, welcher etwa 15% vom Gewicht der rohen Wolle ausmacht, enthält fettsaure Kaliumsalze und verschiedene verseifbare und nicht verseifbare Fettkörper. Durch Waschen der Wolle mit alkalischen Flüssigkeiten wird diese Masse von der Wolle entfernt. Die Waschwässer werden in Flammöfen eingetrocknet, und der Rückstand wird dann calcinirt, wobei man als Nebenprodukte Ammoniak und Leucht- und Heizgas gewinnt. Der Calcinationsrückstand wird ausgelaugt, und die Lauge, welche ähnlich wie die der Schlempekohle zusammengesetzt ist, wird auf Potasche verarbeitet. Dieselbe enthält noch Soda, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Wasser. Nach MAUMENÉ und ROGELET (113), welche diese Industrie besonders empfohlen haben, würde der Wollschweiss des französischen Schafbestandes hinreichen, um den Bedarf Frankreichs an Potasche zu decken.

Die grösste Menge Potasche wird gegenwärtig aus Chlorkalium dargestellt, seitdem das Stassfurter Salzlager dieses Salz in unerschöpflicher Menge liefert. Das besonders von VORSTER und GRÜNEBERG eingeführte Verfahren gleicht durchaus dem LEBLANC'schen Sodaverfahren (s. d. Artikel Natrium). Das Chlorkalium wird durch Schwefelsäure in Kaliumsulfat umgewandelt, wobei Salzsäure als Nebenprodukt gewonnen wird. Das Sulfat wird durch Erhitzen mit Kalkstein und Kohle in den in der Sodafabrikation gebräuchlichen Apparaten in Carbonat umgewandelt, welches systematisch ausgelaugt wird. Das Nähere wird bei Beschreibung der Sodafabrikation angegeben. Hier sei nur bemerkt, dass wegen der grösseren Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen die Temperaturen in den Sulfat- und Schmelzöfen bei der Potaschefabrikation niedrigere sind, als bei der Sodafabrikation. Die so erhaltene Potasche ist sehr rein.

Die jährliche Production an Potasche beträgt ungefähr:

aus Holzasche	20000000	Kilogrm.
„ Rübenasche	12000000	„
„ Schafwollschweiss	1000000	„
„ Chlorkalium	15000000	„

Diese Angaben sind vom Jahre 1873. Die letztgenannte Quelle dürfte jetzt eine erheblich grössere, die erstgenannte eine geringere Menge liefern.

Reines Kaliumcarbonat erhält man im Allgemeinen durch Glühen der Kaliumsalze organischer, stickstofffreier Säuren. Früher benutzte man ausschliesslich den reinen Weinstein (Kaliumbitartrat), welcher, in einem bedeckten eisernen Tiegel geglüht, ein Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat zurücklässt. Die aus letzterem gewonnene wässrige Lösung wird in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne gebracht (Weinsteinsalz). Statt des Weinsteins nimmt man auch saures oxalsaures Kalium. Kaliumbicarbonat, welches leicht rein erhalten werden kann, zerfällt beim Erhitzen in neutrales Salz, Kohlensäure und Wasser:



$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die entweichende Kohlensäure kann wieder zur Darstellung des sauren Salzes benutzt werden.

Das Kaliumcarbonat ist ein weisses, körniges Pulver vom spec. Gew. 2·3 [QUINCKE (114)]. Es schmilzt bei 1200° (QUINCKE), wird von der Wärme allein nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Wasserdampf, indem Kaliumhydroxyd entsteht (GAY-LUSSAC). Kohlenstoff reducirt es in hoher Temperatur zu Kalium. Es ist an der Luft zerfliesslich und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Lässt man eine concentrirte Lösung stehen, so scheiden sich glasglänzende, monokline Krystalle von der Zusammensetzung $2K_2CO_3 + 3H_2O$ aus. Dieselben zerfallen bei 100° zu einem Pulver, welches $K_2CO_3 + H_2O$ zusammengesetzt ist. Ueber 130° geht das Wasser vollständig fort [POHL (115)]. Aus einer mässig concentrirten Lösung des Salzes (von 1·62 Vol.-Gew.) fallen beim Erkalten Krystalle, welche nach GIESE $K_2CO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind, also 20§ Wasser enthalten.

100 Thle. Wasser lösen nach POGGIALE (90):

	K_2CO_3	$K_2CO_3 + 2H_2O$
bei 0°	83·12	131·15
„ 10°	88·72	142·50
„ 20°	94·06	153·70
„ 30°	100·09	166·85
„ 40°	106·20	180·07
„ 50°	112·90	196·60
„ 60°	119·24	212·35
„ 70°	127·10	232·84
„ 80°	134·25	252·57
„ 90°	143·18	278·71
„ 100°	153·66	311·85
„ 135°	205·11	526·10 (Siedepunkt der gesättigten Lösung).

Volumgewicht der Lösungen von Kaliumcarbonat bei 15° [GERLACH (83)].

Vol.-Gew.	Proc. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proc. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proc. K_2CO_3
1·00914	1	1·18265	19	1·38279	37
1·01829	2	1·19286	20	1·39476	38
1·02743	3	1·20344	21	1·40673	39
1·03658	4	1·21402	22	1·41870	40
1·04572	5	1·22459	23	1·43104	41
1·05513	6	1·23517	24	1·44338	42
1·06454	7	1·24575	25	1·45573	43
1·07396	8	1·25681	26	1·46807	44
1·08337	9	1·25787	27	1·48041	45
1·09278	10	1·27893	28	1·49314	46
1·10259	11	1·29999	29	1·50588	47
1·11238	12	1·30105	30	1·51861	48
1·12219	13	1·31261	31	1·53135	49
1·13199	14	1·23417	32	1·54408	50
1·14179	15	1·32573	33	1·55728	51
1·15200	16	1·34729	34	1·57048	52
1·16222	17	1·35885	35	1·57079	51·024
1·17242	18	1·37082	36		

In Alkohol ist das Kaliumcarbonat unlöslich. Eine Kaliumcarbonatlösung wird von Schwefelantimon nicht zersetzt. Natriumcarbonat dagegen bildet mit letzterem Natriumthioantimoniat. Auf diese Weise lassen sich geringe Mengen Soda in Potasche nachweisen [TERREIL (116)].

Die Anwendung der Potasche ist nicht mehr so vielseitig wie früher, da sie in vielen Fällen durch die billigere Soda ersetzt werden kann. Immerhin bedarf die Industrie noch grosser Mengen davon, besonders zur Fabrikation des gelben und rothen Blutlaugensalzes (weil das Ferro- und Ferricyannatrium zu löslich ist), der weichen, grünen und schwarzen Schmierseife (Natriumseifen sind hart), des Krystallglases, der Smalte, des Cyankaliums, des Alauns und anderer Kaliumsalze.

Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$. Wenn man in eine Lösung von 1 Thl. Kaliumcarbonat in 4—5 Thln. Wasser Kohlensäure leitet, so krystallisirt das saure Salz, welches viel weniger löslich ist als das normale, aus. Oder man leitet über schwach befeuchtete, reine Potasche, z. B. die aus Weinstein hergestellte, Kohlensäure und krystallisirt das Produkt aus warmem Wasser um [WÖHLER (117)]. Auch entsteht es, wenn man eine Lösung von Kaliumcarbonat mit kohlensaurem Ammoniak erwärmt, so lange sich Ammoniak entwickelt. Es bildet durchsichtige, grosse Krystalle des monoklinen Systems, welche schwach alkalisch reagiren.

100 Thle. Wasser lösen nach POGGIALE

bei 0°	19·61	Thle.	$KHCO_3$
„ 10°	23·23	„	„
„ 20°	26·91	„	„
„ 30°	30·57	„	„
„ 40°	34·15	„	„
„ 50°	37·92	„	„
„ 60°	41·35	„	„
„ 70°	41·24	„	„

Beim Kochen der Lösung entweicht Kohlensäure. Das trockne Salz verliert bei 190° die Hälfte seiner Kohlensäure vollständig.

Gelöste Magnesiumsalze, welche durch neutrales Kaliumcarbonat sofort gefällt werden, werden dies nicht durch das saure Salz.

Wenn das Kaliumbicarbonat in eine Salzlösung gebracht wird, so entstehen in der Regel Doppelcarbonate. Natriumcarbonat erzeugt unter gleichen Umständen gewöhnlich die einfachen Metallcarbonate.

Die Existenz eines anderthalbfach kohlensauren Kaliums, $K_4H_2C_3O_9$, ist zweifelhaft.

Aluminiumkaliumcarbonat ist in dem Niederschlag enthalten, welcher in Lösungen von neutralem oder saurem Kaliumcarbonat auf Zusatz von Aluminiumsalzen entsteht.

Kaliumorthophosphat. Das neutrale Salz, K_3PO_4, entsteht beim Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem Kaliumcarbonat [MITSCHERLICH (133)], oder durch Behandeln des Di- oder Monokaliumphosphats mit Kalilauge und Beseitigung des überschüssigen Kalis durch Alkohol (BERZELIUS). Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Die Lösung absorbirt Kohlensäure.

Dikaliumphosphat, K_2HPO_4, wird durch Sättigen einer Lösung von Phosphorsäure mit Kaliumcarbonat und Eindampfen der Lösung bis zur Krystalli-

sation erhalten (BERZELIUS). Nach GRAHAM (134) krystallisirt das Salz nicht. Durch Glühen wird es in Kaliumpyrophosphat, $K_4P_2O_7$, übergeführt. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; ruft in einer Lösung von salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber, Ag_3PO_4, hervor.

Monokaliumphosphat, KH_2PO_4, bildet sich, wenn man zu einer Lösung des vorigen Salzes oder von Kaliumcarbonat Phosphorsäure bis zur sauren Reaction hinzufügt. Beim Eindampfen der Lösung fallen gut ausgebildete quadratische Prismen aus. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch Glühen geht das Salz in Metaphosphat, KPO_3, über.

Kaliumpyrophosphat, $K_4P_2O_7$. Durch Glühen des Dikaliumorthophosphats erhalten (GRAHAM), bildet es eine weisse, zerfliessliche Masse, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirt. Nach GLADSTONE (135) entsteht es, wenn man Phosphorsäureanhydrid mit einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol mischt. Auch beim tropfenweisen Eingiessen von Phosphoroxychlorid in concentrirte Kalilauge bildet es sich (GLADSTONE). Wenn man gewöhnliche Phosphorsäure in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat bringt und dann Alkohol bis zur beginnenden Trübung zusetzt, so scheidet sich nach 24 Stunden am Boden des Gefässes eine syrupöse Schicht ab, welche ein Gemisch der Phosphate, K_2HPO_4 und KH_2PO_4, ist. Beim Glühen des Niederschlags resultirt ein Gemenge von Pyrophosphat und Metaphosphat, welches wegen der geringen Löslichkeit des letzteren Salzes leicht zu trennen ist (SCHWARZENBERG).

Eine syrupdicke Lösung des Metaphosphats lässt, über Schwefelsäure stehend, ein Hydrat von der Zusammensetzung $K_4P_2O_7 + 3H_2O$ ausfallen. Die drei Moleküle Wasser gehen bei 100° bezw. 180° und 300° fort.

Das Kaliumpyrophosphat ruft in einer Lösung von Silbernitrat einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber hervor.

Wenn man das Kaliumpyrophosphat mit Essigsäure behandelt, so erhält man mit Alkohol eine dicke Flüssigkeit, welche das saure Pyrophosphat, $K_2H_2P_2O_7$, enthält. Beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure bildet sich eine weisse, zerfliessliche Masse [SCHWARZENBERG (136)].

Durch Erhitzen von Kaliumpyrophosphat mit Schwefelsäure und Lösen des Produkts in mit Phosphorsäure angesäuertem Wasser und Verdampfen der Lösung bilden sich glänzende Blättchen eines Salzes, welches Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält: $P_2O_3(OH)_2(K_2SO_4)_2 + H_2O$. Wasser zersetzt dasselbe in Phosphorsäure und Kaliumsulfat [PRINVAULT (137)].

Pyrophosphorsaures Ammonium-Kalium ist von SCHWARZENBERG dargestellt worden.

Kaliummetaphosphat, KPO_3, entsteht durch Glühen von saurem phosphorsaurem Kalium [GRAHAM (134)], durch Glühen gleicher Theile syrupdicker Phosphorsäure und Chlorkalium oder Zusammenschmelzen gleicher Theile Phosphorsäure und Kalihydrat [FLEITMANN (138)]. Das Metaphosphat ist ein weisses Pulver, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren. Die essigsaure Lösung giebt mit Silberlösung einen weissen Niederschlag von metaphosphorsaurem Silber.

Wenn man metaphosphorsaures Kupfer, durch Erhitzen von Kupferoxyd und Phosphorsäure auf 300°, dargestellt, mit einer Lösung von Kaliummonosulfid behandelt, so scheidet sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Alkohol eine ölige Flüssigkeit aus, welche allmählich Krystalle von der Zusammensetzung $KPO_3 + H_2O$ liefert. Dies Metaphosphat löst sich in 1·2 Thln. Wasser. Das Krystall-

wasser geht bei 100° fort. Durch Verdampfen der mit Salmiaklösung gemischten Lösung bilden sich Ammonium-Kalium-Doppelmetaphosphate (FLEITMANN).

Kaliumhypophosphate. Die Salze der vierbasischen Unterphosphorsäure, $P_2O_2(OH)_4$, sind von SALZER (139) untersucht worden.

Monokaliumhypophosphat, $KH_3P_2O_6$, wird durch Neutralisation der Säure durch die berechnete Menge Kaliumhydrat oder -carbonat erhalten. Es krystallisirt in monoklinen Prismen, welche in 1½ Thln. kaltem und in ½ Thl. siedendem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Das Salz ist wenig beständig. Einer zweiten Krystallisation unterworfen, verwandelt es sich in Trikaliumdihypophosphat, $K_3H \cdot (P_2O_6)_2H_4 + 4H_2O$. Dieses Salz ist in Wasser löslich; Alkohol fällt aus seiner Lösung Dikaliumhypophosphat.

Das Monokaliumhypophosphat schmilzt bei 120°, nimmt dabei Wasser aus der Luft auf und bildet saures Kaliumpyrophosphat und phosphorige Säure.

Dikaliumhypophosphat, $K_2H_2P_2O_6$, entsteht durch doppelte Zersetzung zwischen dem entsprechenden Bariumsalz und Kaliumsulfat. Es bildet Prismen oder Tafeln, löslich in 3 Thln. kaltem, 1 Thl. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trikaliumhypophosphat, $K_3HP_2O_6 + 3H_2O$, wird durch Sättigung des vorigen mit Kaliumcarbonat gebildet, rhombische Krystalle, löslich in ¼ Thl. Wasser. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser ohne zu schmelzen. Es entzündet sich bei höherer Temperatur und lässt einen Rückstand von Pyrophosphat und Metaphosphat.

Tetrakaliumhypophosphat, $K_4P_2O_6 + 8H_2O$, durch Sättigung des Dikaliumhypophosphats mit Aetzkalilauge erhalten, bildet rhombische Tafeln, löslich im gleichen Gewicht Wasser, unlöslich in Alkohol. Es schmilzt bei 40°, verliert $6H_2O$ bei 60° und den Rest bei 150°. In sehr hoher Temperatur wird er zersetzt.

Kaliumphosphit, K_2HPO_3, entsteht, wenn im luftverdünnten Raum eine mit Kalihydrat neutralisirte Lösung von phosphoriger Säure verdunstet. In dem entstandenen Syrup sind Krystalle von Kaliumphosphat (H. ROSE). Nach DULONG ist das Salz amorph und zerfliesslich. Bei 200° getrocknet, hat es nach WURTZ die Zusammenzetzung K_2HPO_3. Ein saures Phosphit entsteht durch Eindampfen einer zu ½ mit Kali gesättigten Lösung von phosphoriger Säure im Vacuum. Dieses Salz schmilzt bei 200° und zersetzt sich bei 250° unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff [WURTZ (140)].

Kaliumhypophosphit, KH_2PO_2, entsteht, wenn Phosphor mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat erhitzt wird. Etwa ausgeschiedenes Salz wird durch Zusatz von Alkohol gelöst und der Ueberschuss von Kali wird durch Zusatz von Kaliumbicarbonat in Form von in Alkohol unlöslichem Kaliumcarbonat gefällt. Oder man erhält es durch Zersetzung von Calciumhypophosphit mit Kaliumcarbonat.

Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln. Bei Luftabschluss erhitzt, zersetzt es sich, indem unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff Kaliumpyrophosphat entsteht [H. ROSE (141)]. An der Luft erhitzt, brennt es mit gelber Flamme. Mit Salpeter geglüht, tritt Detonation ein. Es ist sehr zerfliesslich, leicht löslich in schwachem Weingeist, unlöslich in Aether (WURTZ). Beim Erhitzen der Lösung mit Kalilauge wird es in Kaliumphosphat verwandelt (ROSE).

Monokaliumarsenat. Das saure arsensaure Kalium, KH_2AsO_4, entsteht durch Zusatz der berechneten Menge Arsensäure zu einer Lösung des Bi-

kaliumarsenats oder durch Glühen von Salpeter mit dem gleichen Gewicht arseniger Säure und Auslaugen der Schmelze.

Es krystallisirt aus Wasser in Oktaëdern. Das Salz geht beim Erhitzen zunächst in saures Kaliumpyroarsenat, $K_2H_2As_2O_7$, über, weiter in Kaliummetarsenat, $KAsO_3$.

Das Dikaliumarsenat, K_2HAsO_4, ist unkrystallisirbar und zerfliesslich. Man erhält es durch Neutralisiren von Arsensäure mit Kalihydrat. Bei starkem Erhitzen des Salzes entsteht Kaliumpyroarsenat, $K_4As_2O_7$.

Trikaliumarsenat, basisch arsensaures Kalium, K_3AsO_4, entsteht aus dem vorhergehenden Salz durch Behandlung mit überschüssiger Kalilauge. Durch Verdampfen der Lösung bilden sich feine, durchsichtige Nadeln (GRAHAM).

Kaliummetarsenit, $KAsO_2$, entsteht durch Digeriren von arseniger Säure mit einem Ueberschuss von Kaliumcarbonat. Es krystallisirt allmählich aus der bis zur Syrupdicke eingedampften Lösung aus. Die weisse Masse zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und wird gummiartig.

Beim Behandeln von Kalilauge mit überschüssiger arseniger Säure entsteht saures Kaliumorthoarsenit, K_2HAsO_3. Nach dem Vermischen der Lösung mit Weingeist bilden sich allmählich grosse Krystalle. Vermischt man die Lösung des sauren Salzes mit Kalilauge im Ueberschuss und setzt dann Alkohol zu, so fällt Kaliumpyroarsenit, $K_4As_2O_5$, aus [PASTEUR (142)].

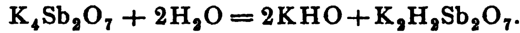
Das arsenigsaure Kalium oxydirt sich an der Luft höher zu arsensaurem Kalium; es ist ein gutes Reductionsmittel und kann deshalb zur Versilberung von Glas benutzt werden. Eine Lösung von arsenigsaurem Kalium wird in der Heilkunde benutzt. Das unter dem Namen FOWLER'sche Tropfen *(Solutio arsenicalis Fowleri)* bekannte Heilmittel wird dargestellt, indem man 1 Thl. Arsenigsäureanhydrid und 1 Thl. trocknes, reines Kaliumcarbonat mit 1 Thl. Wasser übergiesst, kocht, zur Lösung 40 Thle. Wasser setzt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit auf 90 Thle. verdünnt. Die Maximaldosis beträgt 0·5, die Gesammtgabe auf einen Tag höchstens 2 Grm.

Verbindungen von arsenigsaurem Kalium und Jodkalium haben EMMET und HARMS (143) dargestellt, indem eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von arsenigsaurem Kalium mit Jodkalium gefällt wurde.

Kaliummetantimonat, $KSbO_3$. Wenn ein Gemenge von 1 Thl. gepulvertem Antimon mit 4 Thln. Salpeter in kleinen Antheilen in einen glühenden Tiegel geworfen wird, so findet eine lebhafte Verpuffung statt. Beim Ausziehen der weissen Masse mit warmem Wasser bleibt das Kaliumantimonat, $KSbO_3$, als weisses, unlösliches Pulver zurück. Durch kochendes Wasser wird diesem Salze anfangs Kalihydrat entzogen und es bleiben saure Antimonate als amorphe, weisse Pulver zurück. Bei lange fortgesetztem Kochen lösen sich auch diese auf, und beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade bleibt nun ein amorphes, durchsichtiges Salz zurück, das gummiartige Kaliumantimonat. Dasselbe hat die Zusammensetzung $2KSbO_3 + 5H_2O$, oder es ist saures orthoantimonsaures Kalium von der Formel $2KH_2SbO_4 + 3H_2O$ [FREMY, RAMMELSBERG (144)]. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung wird durch Salmiak gefällt. Natriumsalze rufen in der concentrirten Lösung einen gelatinösen Niederschlag hervor, der bald körnig wird (Natriummetantimonat) und schwer löslich ist. Bei 160° verliert das gummiartige Salz zwei Moleküle Wasser und es bleibt $2KSbO_3 + 3H_2O$ oder $K_2H_6Sb_2O_9$. Dieser Körper ist in kaltem

Wasser unlöslich und geht erst durch längeres Kochen mit Wasser wieder in das lösliche, gummiartige Salz über.

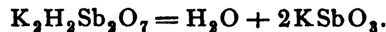
Wenn man Antimonsäure oder das Kaliumantimonat, $KSbO_3$, mit der dreifachen Gewichtsmenge Kaliumhydrat in einem Silbertiegel zusammenschmilzt, so erhält man eine Schmelze, die in Wasser völlig löslich ist. Beim Eindampfen krystallisirt vierbasisches Kaliumpyroantimonat, $K_4Sb_2O_7$ (gewöhnlich fälschlich Kaliummetaantimonat genannt), in warzenförmigen Krystallaggregaten aus, welche in feuchter Luft zerfliesslich sind. Dies Salz kann nur bestehen, wenn in der Schmelze, also auch in der Lösung derselben, viel freies Alkali zugegen war. Durch reines Wasser wird es zersetzt, indem Kalihydrat in Lösung geht und saures oder Dikaliumpyroantimonat (auch Metaantimonat genannt,) $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, als körnig krystallinische Masse sich ausscheidet.



$$K_4Sb_2O_7 + 2H_2O = 2KHO + K_2H_2Sb_2O_7.$$

Dies Salz löst sich in der 250fachen Menge Wasser. Diese Lösung ist ein gutes Reagens auf Natriumverbindungen, da das entsprechende körnige Natriumsalz so gut wie unlöslich ist. Bei der Prüfung auf Natron mittelst der Salzlösung müssen die alkalischen Erden und schweren Metalloxyde vorher entfernt werden. In Kaliumcarbonat ist das antimonsaure Natrium löslich.

Beim Kochen der Lösung geht das Dikaliumpyroantimonat in das gummiartige Antimonat über. Beim Erhitzen auf 200° verliert es seine 6 Mol. Krystallwasser. Bei 300° geht noch ein Mol. Wasser fort und es entsteht das unlösliche Metantimonat:



$$K_2H_2Sb_2O_7 = H_2O + 2KSbO_3.$$

Kaliumborate. Das Kaliummetaborat, $KBoO_2$, wird durch Zusammenschmelzen gleicher Molekule Borsäureanhydrid und Kaliumcarbonat im Silbertigel erhalten: $K_2CO_3 + B_2O_3 = 2KBO_2 + CO_2$.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung absorbirt Kohlensäure aus der Luft (Berzelius).

Aus einer stark alkalischen Lösung krystallisirt das zerfliessliche Hydrat, $KBO_2 + 3H_2O$ [Atterberg (143)].

Wenn Borsäureanhydrid mit überschüssigem Aetzkali zusammengeschmolzen ist, so treten 2 Mol. Wasser aus und es entsteht Tetrakaliumdiborat, $B_2O_3 + 4KHO = 2H_2O + K_4B_2O_5$.

Wenn eine heisse Lösung von Kaliumcarbonat mit Borsäure genau neutralisirt wird, so giebt dieselbe beim Erkalten unter Luftabschluss Prismen oder rhombische Tafeln, welche der Formel, $K_2B_6O_{10} + 5H_2O$, entsprechen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind [Berzelius (146), Laurent (147)]. Giebt man zu der Lösung Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so erhält man rhomboedrische Krystalle des Kaliumtetraborats, $K_2B_4O_7 + 5H_2O$ (Laurent), welche dem sogen. octaedrischen Borax (Natriumtetraborat) entsprechen. Heisse Lösungen des Tetraborats nehmen noch mehr Borsäure auf und lassen beim Erkalten die Kaliumsalze verschiedener complicirter Polyborsäuren krystallisiren, z. B. $K_2B_{10}O_{16} + 8H_2O$.

Kaliumsilicate. Die Kaliumsalze der verschiedenen Arten Kieselsäure kommen als solche in der Natur nicht vor, dagegen finden sich Kaliumsilicate in Verbindung mit anderen Silicaten in vielen Mineralien, besonders in dem sehr verbreiteten Orthoklas (Kalifeldspath) und Glimmer. Künstlich sind die Kaliumsalze verschiedener Kieselsäuren dargestellt worden, die aber meistens nicht scharf charakterisirt sind.

Das Kaliumsalz der Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$, ist nicht bekannt, dagegen erhält man Kaliummetasilicat, K_2SiO_3, durch Zusammenschmelzen von 31 Thln. Kieselsäure und 69·2 Thln. Kaliumcarbonat [H. Rose (148)] oder von 1 Thl. Kieselsäure und 4 Thln. Kaliumhydrat.

Ein Kaliumbisilicat, $K_2Si_2O_5 (= K_2O \cdot 2SiO_2)$, erhält man nach Forchhammer (149) durch Lösen von gelatinöser Kieselsäure in siedender Kalilauge und Zusatz von Alkohol zu der erkalteten Lösung. Es scheidet sich dann eine syrupöse Schicht aus, die wiederholt mit Wasser verdünnt und mit Alkohol behandelt wird.

Kaliumtrisilicat, $K_2Si_3O_7 (= K_2O \cdot 3SiO_2)$, und

Kaliumtetrasilicat, $K_2Si_4O_9 (= K_2O \cdot 4SiO_2)$, finden sich in dem Kaliwasserglas, welches technisch im Grossen dargestellt wird. Dasselbe ist je nach der Menge der angewendeten Rohstoffe, sowie gemäss der bei der Darstellung herrschenden Temperatur von verschiedener Zusammensetzung. Man bereitet dasselbe durch Zusammenschmelzen von Potasche mit Quarz- oder Feuersteinpulver, Sand oder Infusorienerde in feuerfesten Tiegeln oder Oefen und Eintragen der Schmelze in siedendes Wasser, bis die Lösung das spec. Gewicht 1·24—1·25 hat. Das Kaliwasserglas gleicht ganz dem Natronwasserglas, welches wegen seines geringeren Preises eine weitaus grössere Anwendung erfährt. Für weitere Details sei hier deshalb auf die Beschreibung des letzteren im Art. Natrium verwiesen.

Kaliumnitrosulfat, $KSNO_5 = SO_2 \cdot NO_2 \cdot OK$. Diese Verbindung ist das Salz der Nitroschwefelsäure, welche — unter dem Namen Bleikammerkrystalle bekannt — sich durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäure bildet. Durch Wasser wird die Säure zersetzt. Das Kaliumsalz kann also nicht durch Sättigen der Säuren mit Kalihydrat erhalten werden. Es entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Kaliumnitrit:



$$SO_3 + KNO_2 = SO_2 \cdot NO_2 \cdot OK;$$

ferner durch Einwirkung von flüssiger schwefliger Säure auf Salpeter:



$$SO_2 + KNO_3 = SO_2 \cdot NO_2 \cdot OK.$$

Es wird von Wasser zersetzt [Schultz-Selaack (150)].

Dinitrososulfate. Diese Salze entstehen, wenn Stickoxyd von Alkalisulfiten bei einer Temperatur von 10—20° absorbirt wird. Bei höherer Temperatur entsteht Alkalisulfat, und Stickoxydul wird entwickelt. Es sind nur Dinitrososulfate des Kaliums und Ammoniums bekannt.

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine stark alkalische Lösung von Kaliumsulfit fällt das Kaliumdinitrososulfat in hexagonalen Prismen aus. Concentrirte Kalilauge absorbirt 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Schwefligsäuregas vollständig. Ein Ueberschuss von ersterem wird nicht aufgenommen. Das Salz wird äusserst leicht zersetzt, indem sich unter Entwicklung von Stickoxydul Kaliumsulfat bildet. Platinschwamm, metallisches Silber, Silberoxyd, Kohlepulver, Säuren u. s. w. rufen diese Zersetzung hervor.

Das Salz hat die empirische Formel $K_2N_2SO_5$. Pelouze (151) hielt die Säure, $H_2N_2SO_5$, für eine Nitroschwefelsäure; sie wird richtiger als eine Dinitroschwefelsäure aufgefasst, d. h. als Schwefelsäure, in welcher ein Atom Sauerstoff durch die zwei einwerthigen Gruppen NO ersetzt ist, also als $SO(NO)_2 \begin{smallmatrix} <OH \\ <OH \end{smallmatrix}$.

Man kann die Säure nicht isolirt erhalten, da das Salz durch Einwirkung von Säuren, selbst schon von Kohlensäure, in Sulfat und Stickoxydul zersetzt

wird. Auch die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich freiwillig in diesem Sinne:



$$SO(NO)_2(OK)_2 = K_2SO_4 + N_2O.$$

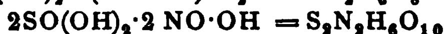
Beim Erhitzen entwickelt das Salz Stickoxyd und wird zu schwefligsaurem Kalium.

Kaliumsalze der Schwefelstickstoffsäuren.

Wenn man schweflige Säure in eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit leitet, so entstehen die Kaliumsalze einer Reihe von Säuren, welche Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und von dem Entdecker FREMY (152) Schwefelstickstoffsäuren *(acides sulfazotés)* genannt worden sind. Die Zusammensetzung der Salze hängt von der Menge schwefliger Säure ab, welche auf das salpetrigsaure Salz einwirkt. Es bilden sich nach einander folgende Verbindungen, von denen einige isolirt worden sind.



$$SO(OH)_2 \cdot 2(NO \cdot OH) \cdot H_2O = SN_2H_6O_8$$



$$2SO(OH)_2 \cdot 2\,NO \cdot OH = S_2N_2H_6O_{10}$$



Sulfazinige Säure, $SO_2 \cdot 2SO(OH)_2 \cdot 2(NO \cdot OH) = S_3N_2H_6O_{12}$



Sulfazinsäure, $2SO_2 \cdot 2SO(OH)_2 \cdot 2(NO \cdot OH) = S_4N_2H_6O_{14}$



Sulfazotinsäure, $3SO_2 \cdot 2SO(OH)_2 \cdot 2(NO \cdot OH) = S_5N_2H_6O_{16}$



$$4SO_2 \cdot 2SO(OH)_2 \cdot 2(NO \cdot OH) = S_6N_2H_6O_{18}$$

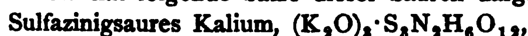


$$5SO_2 \cdot 2SO(OH)_2 \cdot 2(NO \cdot OH) = S_7N_2H_6O_{20}$$

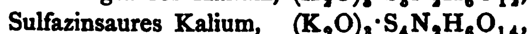


Sulfammonsäure, $6SO_2 \cdot 2SO(ON)_2 \cdot 2(HO \cdot OH) = S_8N_2H_6O_{22}$

FREMY hat folgende Salze dieser Säuren dargestellt:



Sulfazinigsaures Kalium, $(K_2O)_3 \cdot S_3N_2H_6O_{12}$,



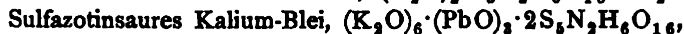
Sulfazinsaures Kalium, $(K_2O)_3 \cdot S_4N_2H_6O_{14}$,



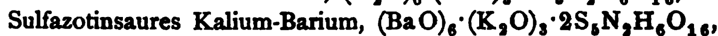
Basisch sulfazotinsaures Kalium, $(K_2O)_3 \cdot S_5N_2H_6O_{16}$,



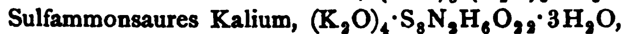
Saures sulfazotinsaures Kalium, $(K_2O)_2 \cdot S_5N_2H_6O_{16} \cdot 2H_2O$,



Sulfazotinsaures Kalium-Blei, $(K_2O)_6 \cdot (PbO)_3 \cdot 2S_5N_2H_6O_{16}$,



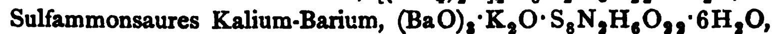
Sulfazotinsaures Kalium-Barium, $(BaO)_6 \cdot (K_2O)_3 \cdot 2S_5N_2H_6O_{16}$,



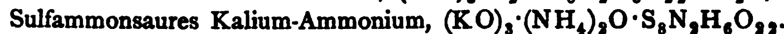
Sulfammonsaures Kalium, $(K_2O)_4 \cdot S_8N_2H_6O_{22} \cdot 3H_2O$,



Sulfammonsaures Ammmonium, $[(NH_4)_2O]_4 \cdot S_8N_2H_6O_{22} \cdot 6H_2O$,

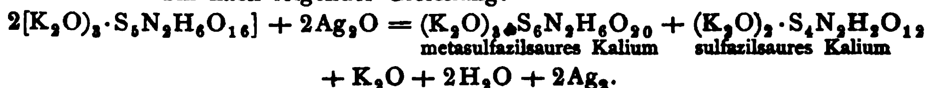


Sulfammonsaures Kalium-Barium, $(BaO)_3 \cdot K_2O \cdot S_8N_2H_6O_{22} \cdot 6H_2O$,



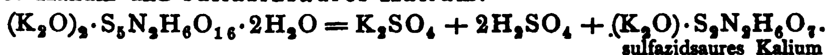
Sulfammonsaures Kalium-Ammonium, $(KO)_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot S_8N_2H_6O_{22}$.

Aus diesen Salzen können unter Umständen Salze noch anderer Schwefelstickstoffsäuren entstehen. So spaltet sich das basisch sulfazotinsaure Kalium bei Einwirkung von Silberoxyd in metasulfazilsaures Kalium und sulfazilsaures Kalium nach folgender Gleichung:



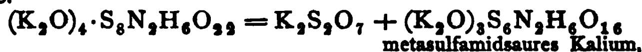
$$2[K_2O)_3 \cdot S_5N_2H_6O_{16}] + 2Ag_2O = \underset{\text{metasulfazilsaures Kalium}}{(K_2O)_3 \cdot S_6N_2H_6O_{20}} + \underset{\text{sulfazilsaures Kalium}}{(K_2O)_2 \cdot S_4N_2H_2O_{12}}$$
$$+ K_2O + 2H_2O + 2Ag_2.$$

Das saure sulfazotinsaure Kalium zersetzt sich mit Wasser in saures schwefelsaures Kalium und sulfazidsaures Kalium:

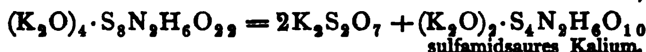


$$(K_2O)_2 \cdot S_5N_2H_6O_{16} \cdot 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + \underset{\text{sulfazidsaures Kalium}}{(K_2O) \cdot S_2N_2H_6O_7}.$$

Das sulfammonsaure Kalium zerfällt mit Wasser, indem successiv zwei neue Schwefelstickstoffsäuren gebildet werden, die Metasulfamidsäure und die Sulfamidsäure.



$$(K_2O)_4 \cdot S_8N_2H_6O_{22} = K_2S_2O_7 + \underset{\text{metasulfamidsaures Kalium,}}{(K_2O)_3S_6N_2H_6O_{16}}$$



$$(K_2O)_4 \cdot S_8N_2H_6O_{22} = 2K_2S_2O_7 + \underset{\text{sulfamidsaures Kalium.}}{(K_2O)_2 \cdot S_4N_2H_6O_{10}}$$

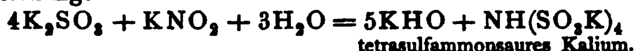
Alle diese Säuren können nicht isolirt werden. Selbst Salze mit weniger

starken Basen als Kali können nicht bestehen. Die Schwefelstickstoffsäuren rufen in Barytsalzlösungen einen Niederschlag (von Barium-Kalium-Doppelsalz) hervor, nicht dagegen in Strontianlösungen. Die Kaliumsalze zeichnen sich durch schöne Krystallisation aus. Unter dem Einfluss der Wärme zersetzen sie sich, indem Schwefelsäure und Ammoniak, bei einigen auch Sauerstoff und schweflige Säure frei werden. Diese Zersetzung tritt auch zuweilen von selbst ein. Gegenwart von Alkali macht die Salze beständiger.

Tetrasulfammonsaures Kalium.

Wenn man neutrale Lösungen von Kaliumnitrit und Kaliumsulfit mit einander mischt, so trübt sich die Flüssigkeit allmählich und scheidet unter Temperaturerhöhung feine Nadeln aus, besonders wenn die Lösungen concentrirt sind. Zugleich tritt alkalische Reaction ein. Die Krystalle sind indess verschiedener Art.

Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, verfahren CLAUS und KOCH (153) folgendermaassen: 100 Grm. Aetzkali werden in 200—250 Cbcm. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Schwefligsäuregas neutralisirt und dann mit einer Lösung von 25 Grm. Kaliumnitrit in 100 Cbcm. Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten erfolgt die Krystallisation. Die Krystalle werden rasch von der Mutterlauge getrennt, um eine durch die Reactionstemperatur mögliche Zersetzung zu vermeiden. Die Krystalle werden durch Wasser zersetzt. Zwischen Fliesspapier getrocknet, zeigen sie die Zusammensetzung $K_4NHS_4O_{12} + 3H_2O$. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$4K_2SO_3 + KNO_2 + 3H_2O = 5KHO + \underset{\text{tetrasulfammonsaures Kalium.}}{NH(SO_3K)_4}$$

Die Formel des Körpers drückt aus, dass derselbe von der (nicht bekannten) Verbindung $\overset{v}{N}H_5$ abgeleitet wird, indem vier Wasserstoffatome derselben durch Sulfogruppen ersetzt sind.

Das Salz bildet weisse Nadeln, die sehr unbeständig sind. Selbst in trocknem Zustande zersetzen sie sich allmählich, rascher durch Wasser, indem sich Kaliumbisulfat und trisulfammonsaures Kalium bilden. Nach RASCHIG ist das tetrasulfammonsaure Kalium kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch, dessen Hauptbestandtheil die folgende Verbindung ist.

Trisulfammonsaures Kalium, richtiger nitrilosulfonsaures Kalium.

Nach CLAUS (153) entsteht dies Salz durch Einwirkung von Wasser oder Alkali auf den vorhergehenden Körper:



$$NH(SO_3K)_4 + H_2O = KHSO_4 + \overset{v}{N}H_2(SO_3K)_3.$$

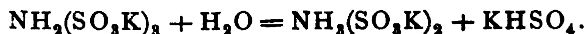
Man stellt es dar, indem man Kaliumsulfit und -nitrit in den angegebenen Verhältnissen mischt und nach Eintritt der Krystallisation das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles wieder gelöst hat, event. nach Zusatz von Wasser. Aus der Lösung scheidet das Salz sich allmählich in schönen Krystallnadeln aus, welche zwei Mol. Krystallwasser enthalten. Durch Wasser wird das Salz erst bei Temperaturen über 40° zersetzt; aus kochender verdünnter Kalilauge lässt es sich umkrystallisiren. Das Krystallwasser entweicht bei 100 bis 110°. In höherer Temperatur zerfällt das Salz in schwefelsaures Kalium, Schwefelsäure, schwefelsaures Ammonium und schweflige Säure.

Nach einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung von RASCHIG (154) leitet dies Salz sich nicht von dem hypothetischen Körper NH_5, sondern von NH_3 ab. Seine Zusammensetzung ist um 2H ärmer als die von CLAUS angenommene. Die entsprechende Säure ist Ammoniak, in welchem alle drei Wasserstoffatome durch Sulfogruppen ersetzt sind.

Das Salz ist also nitrilosulfosaures Kalium $N(SO_3K)_3$. Dies stimmt auch mit einer früheren Angabe von BERGLUND überein.

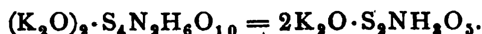
Disulfammonsaures Kalium, richtiger imidosulfonsaures Kalium. Das Salz entsteht, wenn das vorige mit Wasser, besser mit angesäuertem Wasser, gekocht wird, indem sich Kaliumbisulfat abspaltet.

Nach CLAUS findet die Reaction statt:



$$NH_2(SO_3K)_3 + H_2O = NH_3(SO_3K)_2 + KHSO_4.$$

Dies Salz würde identisch sein mit FREMY's sulfamidsaurem Kalium:

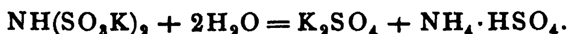


$$(K_2O)_2 \cdot S_4N_2H_6O_{10} = 2K_2O \cdot S_2NH_3O_5.$$

Nach RASCHIG entsteht dagegen imidosulfosaures Kalium, $NH(SO_3K)_2$. Dieses Salz hat auch BERGLUND (155) aus dem entsprechenden Ammoniumsalz dargestellt, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid bezw. Chlorsulfonsäure entsteht, und hat dessen Identität mit dem CLAUS'schen disulfammonsaurem Kalium nachgewiesen.

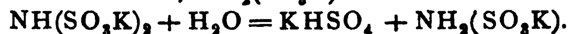
Das Salz bildet sechsseitige Prismen ohne Krystallwasser; es lässt sich bis 150° erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei 200°, sowie bei anhaltendem Kochen mit Wasser, besonders angesäuertem, zerfällt es unter Bildung von schwefelsaurem Kalium, Ammoniak und schwefliger Säure.

Concentrirte Säuren greifen das Salz in der Kälte kaum an, beim Erhitzen entstehen Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. Diese Reaction ist nur für die Auffassung des Salzes als imidosulfonsaures Kalium zutreffend. Nach der Formel von CLAUS würde dabei Wasserstoff frei werden müssen.



$$NH(SO_3K)_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + NH_4 \cdot HSO_4.$$

Es bildet sich indessen erst eine Zwischenstufe, das von BERGLUND entdeckte amidosulfonsaure Kalium, $NH_2(SO_3K)$.



$$NH(SO_3K)_2 + H_2O = KHSO_4 + NH_2(SO_3K).$$

Dies Salz zersetzt sich bei 160—170° in Ammoniak und imidosulfosaures Kalium:



$$2NH_2(SO_3K) = NH_3 + NH(SO_3K)_2.$$

Die aus dem Silbersalz dargestellte freie Säure ist in freiem Zustande beständig und bildet grosse Krystalle.

Während die Säuren der oben beschriebenen Salze sich vom Ammoniak ableiten, in welchem ein, zwei oder alle drei Atome Wasserstoff durch SO_3H-Gruppen ersetzt sind, existirt noch eine zweite Reihe von Verbindungen, die in gleicher Weise vom Hydroxylamin abstammen, und deren Kaliumsalze ebenfalls aus salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kalium gewonnen werden.

Hydroxylamindisulfosaures Kalium, $HO \cdot N(SO_3K)_2$ [Disulfhydroxyazosaures Kalium, $H\overset{v}{N}O(SO_3K)_2$, von CLAUS (153)].

Dies Salz erhält man, wenn man einen raschen Strom schwefliger Säure durch eine abgekühlte, stark alkalische Lösung von Kaliumnitrit leitet. Man stellt letztere durch Lösen von 200 Grm. Kalihydrat in 100 Cbcm. Wasser her. Sobald sich Thonerdehydrat, aus dem käuflichen Kalihydrat herrührend, auszuscheiden beginnt, filtrirt man sofort. Das Filtrat erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei von nitrilosulfosaurem Kalium. Aus der von diesem abfiltrirten Lösung scheiden sich allmählich grosse Krystalle von hydroxylamindisulfosaurem Kalium aus. Oder man setzt der gut gekühlten Flüssigkeit noch vor dem Ausscheiden des Thonerdehydrats das gleiche Volumen Wasser zu und leitet noch kurze Zeit schweflige Säure ein, ohne dass die alkalische Reaction aufhört. Nach längerem Stehen scheiden sich dann Krystalle aus, von denen einige etwa vorhandene Nadeln von

nitrilosulfosaurem Kalium sich abschlämmen lassen. Ferner entsteht das Salz durch Vermischen von weniger als 4 Mol. Kaliumsulfit mit 1 Mol. Kaliumnitrit in nicht zu verdünnter Lösung. Es bilden sich dabei noch andere Salze, die sich zuerst ausscheiden.

Das grosse, harte, glänzende Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser bildende Salz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in warmem Wasser von 40—60° Temperatur löst es sich unverändert auf. Bei stärkerem Erhitzen oder durch Einwirkung von Säuren spaltet sich Kaliumbisulfat ab und es entsteht das folgende Salz. Durch rasches Erhitzen der trocknen Krystalle tritt bei 80—90° plötzliche Zersetzung unter Entwicklung rother Dämpfe ein.

Hydroxylaminmonosulfosaures Kalium, $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ (Sulfhydroxylaminsaures Kalium von CLAUS, Sulfazidinsaures Kalium FREMY's), welches durch Zersetzung des disulfosauren Salzes entsteht, ist sehr beständig und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Die durch stärkere Säuren abgeschiedene, freie Hydroxylaminsulfosäure lässt sich nicht in fester Form darstellen. Bei andauerndem Erwärmen damit wird sie in schwefelsaures Hydroxylamin und Schwefelsäure übergeführt. Auch durch längeres Erhitzen des Kaliumsalzes der Mono- oder Disulfosäure mit Wasser tritt diese Zersetzung ein:



$$2HO \cdot N(SO_3K)_2 + 4H_2O = (HO \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Es ist dies ein gutes Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin (RASCHIG).

Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird das hydroxylaminmonosulfosaure Kalium zersetzt unter Bildung von schwefelsaurem Kalium, Ammoniak, Stickstoff und wahrscheinlich Stickoxyd. Auch hier entsteht wahrscheinlich zuerst Hydroxylamin.

Nach RASCHIG existiren auch Kaliumsalze der Sulfoderivate des hypothetischen Dihydroxylamins, $(HO)_2 \cdot NH$, und des Condensationsproduktes desselben,



HN·O·NH
| |
OH   OH.

Sulfazinsaures Kalium, $N_2K_5HS_4O_{14}$(?). Man verfährt wie bei der Darstellung des hydroxylamindisulfosauren Kaliums. Die Krystallmasse wird mit dem zwei- bis dreifachen Vol. Wasser gekocht. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schön ausgebildete, rhombische Tafeln aus (CLAUS). Die Krystalle sind wasserfrei und können bis über 120° erhitzt werden, ohne dass sie sich zersetzen. Durch Salpetersäure wird das Salz unter Entwicklung von rothen Dämpfen in schwefelsaures Salz übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte Stickoxydgas.

Oxysulfazinsaures Kalium, $K_4N_4S_2O_{14}$. Lösungen des vorigen Salzes nehmen bei Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln, Bleisuperoxyd oder Silberoxyd, bei 40° eine dunkel violettblaue Färbung an. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in gelben, warzenförmig gruppirten Krystallen aus.

Das Salz ist sehr unbeständig. Es löst sich in Wasser mit blauer Farbe die beim Kochen oder Ansäuern der Lösung rasch verschwindet. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt sich Ammoniak. Beim Erhitzen für sich auf 120° zersetzt es sich unter Verpuffen und Gasentwicklung.

Trisulfoxyazosaures Kalium, $NO(SO_3K)_3$ (Metasulfazilinsaures Kalium FREMY's), bildet sich durch Zersetzung des vorigen Salzes mit Wasser:



$$2K_4N_2S_4O_{14} + H_2O = 2KHSO_4 + 2K_3NS_3O_{10} + N_2O,$$

oder wenn bei der Oxydation des sulfazinsauren Kaliums bis zum Kochen erhitzt wird.

Das Salz bildet glänzende, farblose, rhombische Tafeln, welche sich in heissem Wasser leicht lösen. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali oder Natronkalk geht der dritte Theil seines Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak fort:



$$3K_3NS_3O_{10} + 9KHO = 9K_2SO_4 + 3H_2O + NH_3 + N_2.$$

Diese drei Salze bilden sich nach Claus (153) nicht direkt durch Einwirkung des Kaliumsulfits auf das Nitrat, sondern es geht die Bildung einer ganzen Reihe von Salzen voraus, die wegen ihrer grossen Unbeständigkeit noch nicht genau untersucht worden sind.

Kaliumchromat, K_2CrO_4, wird durch Zusatz von Potasche zu einer Lösung des Dichromats, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, und Eindampfen derselben in gelben rhombischen Pyramiden erhalten. Es ist isomorph mit Kaliumsulfat. Sein Vol. Gew. bei 4° ist 2·711. Beim Erhitzen färbt es sich roth, schmilzt bei hoher Temperatur unverändert und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch.

100 Theile Wasser lösen nach Alluard:

bei	0°	58·90	Theile.	bei	60°	71·02	Theile.
„	10°	60·92	„	„	70°	73·04	„
„	20°	62·94	„	„	80°	76·06	„
„	30°	64·96	„	„	90°	77·08	„
„	40°	66·98	„	„	100°	79·10	„
„	50°	69	„				

Die gesättigte Lösung siedet bei 104·2° und gefriert bei —12·5° (Rüdorff).

Volumgewicht der Lösungen von gelbem Kaliumchromat bei 19·5° (Schiff).

Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4	Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4	Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4
1·0080	1	1·1278	15	1·2592	28
1·0161	2	1·1380	16	1·2700	29
1·0243	3	1·1474	17	1·2808	30
1·0325	4	1·1570	18	1·2921	31
1·0408	5	1·1667	19	1·3035	32
1·0492	6	2·1765	20	1·3151	33
1·0576	7	1·1864	21	1·3268	34
1·0663	8	1·1964	22	1·3386	35
1·0750	9	1·2066	23	1·3505	36
1·0837	10	1·2169	24	1·3625	37
1·0925	11	1·2274	25	1·3746	38
1·1014	12	1·2379	26	1·3868	39
1·1104	13	1·2485	27	1·3991	40
1·1195	14				

Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Durch Weingeist wird dieselbe gefällt. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt erst Dichromat, dann aus der stark alkalischen Mutterlauge das neutrale Salz. Von Säuren, selbst schon von Kohlensäure wird es unter Bildung von Dichromat zersetzt.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein in Wasser lösliches Doppelsalz, $K_2CrO_4 \cdot 2HgCl_2$, welches hellrothe kleine Krystalle bildet.

Das Kaliumchromat wird als Reagens in der Maassanalyse gebraucht. In der Technik ist es fast ganz durch das chromsäurereichere Dichromat verdrängt.

Kaliumammoniumchromat, $K_2CrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 + 4H_2O$, ist von Etard (Compt. rend. 85, pag. 442) durch Mischen warmer Lösungen von Kaliumchromat und Salmiak oder Ammoniumsulfat und Abkühlen der Lösung in Form gelber, langer, monokliner Nadeln erhalten worden. Bei 100° verliert das Salz

Wasser und Ammoniak; bei stärkerem Erhitzen bleibt Kaliumchromat und Chromoxyd. Die Lösung des Salzes wird durch Sieden zersetzt, indem Ammoniak entweicht und Kaliumbichromat zurückbleibt.

Kaliumdichromat, saures chromsaures Kalium, $K_2Cr_2O_7$. Ueber die Darstellung dieses Salzes, welches das gewöhnliche Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Chromverbindungen ist, aus Chromeisenstein vergl. Bd. III, pag. 22.

Das Kaliumdichromat krystallisirt in grossen, orangerothen, luftbeständigen, triklinen Prismen vom spec. Gew. 2·692 bei 4°. Es schmilzt unterhalb der Rothgluth zu einer rothen Flüssigkeit, die bei langsamem Erkalten in Krystallen erstarrt. Bei Weissgluth entwickelt das Salz Sauerstoff und wird zu Chromoxyd und neutralem Kaliumchromat.

100 Theile Wasser lösen nach ALLUARD:

bei	0°	4·6 Theile.	bei	60°	45 Theile.
„	10°	7·4 „	„	70°	56·7 „
„	20°	12·4 „	„	80°	68·6 „
„	30°	18·4 „	„	90°	81·1 „
„	40°	35·9 „	„	100°	94·1 „
„	50°	25 „			

Die gesättigte Lösung siedet bei 104°. In Alkohol ist es unlöslich.

Volumgewicht der Lösungen von Kaliumbichromat bei 19·5° (KREMERS).

Procent $K_2Cr_2O_7$	5·731	11·582
Volumgewicht . .	1·0405	1·0847

Das Salz wirkt wegen seiner stark oxydirenden Eigenschaften sehr giftig. Es findet eine sehr mannigfache Anwendung. Vergl. Bd. III, pag. 22.

Kaliumdichromat bildet mit Quecksilberchlorid ein in rothen rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

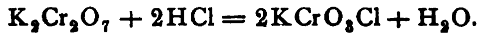
Aus einer heissen Lösung von Kaliumdichromat in 12 Thln. Salpetersäure scheiden sich carmoisinrothe Tafeln von Kaliumnitrodichromat, $Cr_2O_5{<}^{OK}_{NO_2}$, welche, aus Salpetersäure umkrystallisirt, granatrothe Krystallblätter von Kaliumnitrotrichromat, $Cr_3O_8{<}^{OK}_{NO_2}$, liefern.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat mit weniger Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Kalis erforderlich ist, so scheidet sich ein Gemisch von Chromsäureanhydrid und Kaliumsulfat-Kaliumbichromat, $K_2SO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$ aus. Jenes kann durch Waschen mit sehr wenig kaltem Wasser entfernt werden. Das Doppelsalz bildet sternförmig gruppirte, rothe Nadeln von hellerer Farbe als das Kaliumbichromat, die in Wasser sehr löslich sind (REINSCH).

Kaliumtrichromat, $K_2Cr_3O_{10}$ oder $Cr_3O_8{<}^{OK}_{OK}$, krystallisirt beim Erkalten einer bei 60° dargestellten Lösung des Dichromats in gewöhnlicher Salpetersäure oder einer Lösung von Chromsäure in tiefrothen glänzenden Prismen vom spec. Gew. 3·613, welche bei 150° schmelzen und an der Luft allmählich schwarz werden [BOTHE (156), v. HAUER (157)].

Kaliumtetrachromat, $K_2Cr_4O_{13}$ oder $Cr_4O_{11}{<}^{OK}_{OK}$, bildet sich aus dem vorhergehenden Salze durch längeres Erhitzen derselben mit concentrirter Salpetersäure. Dünne, glänzende, rothe Blättchen.

Kaliumchlorochromat, $KCrO_3Cl$ oder $CrO_2<^{OK}_{Cl}$. Dies Salz, dessen Säure in freiem Zustande nicht existirt (s. Bd. III, pag. 21), bildet sich nach PÉLIGOT (Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 294), wenn man einer gesättigten, auf 80° erwärmten Lösung von Kaliumdichromat Salzsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit dunkel gefärbt wird. Man erwärmt gelinde, bis Chlor sich zu entwickeln beginnt. Nach der Abkühlung presst man die Krystalle zwischen Filtrirpapier aus und trocknet sie im luftverdünnten Raum über Aetzkali:



$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCrO_3Cl + H_2O.$$

Dasselbe Salz entsteht auch auf Zusatz von Chromylchlorid zu einer gesättigten Chlorkaliumlösung:



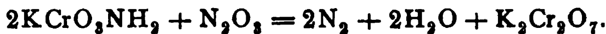
$$CrO_2Cl_2 + KCl + H_2O = KCrO_2Cl + 2HCl.$$

Das Salz krystallisirt in grossen, rothen, rechteckigen Prismen oder Tafeln vom Vol.-Gew. 2·497. Bei 100° zerfällt es unter Entwicklung von Chlor. In Gegenwart von Wasser zersetzt sich das Salz in Kaliumbichromat und Salzsäure; aus salzsäurehaltigem Wasser lässt es sich umkrystallisiren. Mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich in Chromsäureanhydrid und Chromylchlorid:



$$2KCrO_3Cl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CrO_3 + CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Trocknes Ammoniak verwandelt es in ein Gemisch von Salmiak, Chlorkalium und Chromokaliumchromat, $CrK_2(CrO_4)_2$, welches in braunrothen, hexagonalen Blättern krystallisirt. Leitet man aber Ammoniak zu dem in Aether vertheilten Salz, so entsteht nach HEINTZE (Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 214) Kaliumamidochromat, $KCrO_3 \cdot NH_2$, das in granatrothen Prismen krystallisirt und von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff, Wasser und Kaliumdichromat zersetzt wird:



$$2KCrO_3NH_2 + N_2O_3 = 2N_2 + 2H_2O + K_2Cr_2O_7.$$

Kaliumjodochromat, $KCrO_3J$, entsteht, wenn concentrirte Jodwasserstoffsäure mit etwas Kaliumbichromatpulver auf 90° erhitzt wird. Sobald Joddämpfe sich zu entwickeln anfangen, lässt man die Lösung erkalten, worauf das Salz sich in granatrothen Krystallen abscheidet. Dasselbe wird durch siedendes Wasser, Schwefelsäure und auch durch überschüssige Jodwasserstoffsäure zersetzt (GUYOT, Compt. rend. 73, pag. 46).

Kaliumfluochromat, $KCrO_3Fl$, bildet sich beim Erhitzen von concentrirter Flusssäure mit Kaliumbichromat in einer Platinschale. Es krystallisirt in kleinen, quadratischen, durchsichtigen Oktaëdern von rubinrother Farbe, welche in hoher Temperatur zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz greift das Glas an und wird durch Wasser in Kaliumdichromat und Fluorwasserstoff zersetzt (STRENG, Ann. 139, pag. 229).

Kaliumaluminat, $K_2O \cdot Al_2O_3 + 3H_2O$ oder $Al_2(OH)_4(OK)_2 + H_2O$. Thonerdehydrat bildet bekanntlich mit starken Basen beständige Salze, indem der Wasserstoff von Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt wird. Das Kaliumaluminat wurde von UNVERDORBEN (158) durch Sättigen von kochender Kalilauge mit Thonerdehydrat, Abdampfen und Behandlung des Rückstandes mit Weingeist, zur Entfernung des überschüssigen Kalis dargestellt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhält man harte, stark glänzende Krystalle, die in der Glühhitze schmelzen. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde und Kaliumcarbonat (FREMY) erhält man das Salz $Al_2O_3 \cdot K_2O$ oder $Al_2O_2(OK)_2$, welches sich nur langsam in Wasser löst, da erst Hydratbildung eintritt, d. h. die beiden mit Al_2 verbundenen Atome O durch je zwei HO-Gruppen ersetzt werden.

Eisenoxydkali, $Fe_2O_3 \cdot K_2O$ oder $Fe_2O_2(OK)_2$. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenschmelzen von Eisenoxyd und Kaliumcarbonat [v. SCHAFFGOTSCH (159)]. Da dieselbe sich mit Wasser zersetzt, so ist sie nicht rein zu erhalten. Ihre Zusammensetzung wird aber durch die der analogen Schwefelverbindung, $Fe_2S_3 \cdot K_2S$, wahrscheinlich.

Ueber Kaliumferrat, eisensaures Kalium, K_2FeO_4, s. Bd. III, pag. 506.

Kaliumaurat, $KAuO_2 + 3H_2O$, entsteht beim Abdampfen einer Lösung von Aurihydroxyd in Aetzkali im luftverdünnten Raum. Das Salz bildet kleine, gelbliche Nadeln, welche in Wasser löslich sind. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Da das Salz sehr unbeständig ist, kann dieselbe zum Vergolden von Metallen gebraucht werden. Auch durch organische Stoffe wird das Salz reducirt. In der Lösung rufen viele Metallsalze Niederschläge hervor, die sich zum Theil, wie der durch Chlorcalcium entstehende, im Ueberschuss des Fällungsmittels auflösen [FREMY (160)].

Analytisches Verhalten.

Die Niederschläge, welche in Kaliumsalzen hervorgebracht werden können, sind alle in einer hinreichenden Menge Wasser löslich; man muss daher mit concentrirten Lösungen auf Kalium prüfen.

Weinsäure erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat, $C_4KH_5O_6$, besonders nach dem Schütteln der Flüssigkeit. Der Niederschlag ist löslich in Alkalien und in concentrirten Säuren. Es ist besser, statt freier Weinsäure eine Lösung von saurem weinsaurem Natrium anzuwenden.

Ueberchlorsäure bringt einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat, $KClO_4$, hervor, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt einen weissen, gelatinösen, fast durchsichtigen Niederschlag von Kieselfluorkalium, K_2SiFl_6, löslich in Kalilauge sowie in starken Säuren.

Aluminiumsulfat fällt Alaun in kleinen Oktaëdern, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war.

Platinchlorid erzeugt einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, welcher in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist.

Die Kaliumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme violett. Verhältnissmässig leicht verflüchtigen sich das Chlorid und das Nitrat. Damit Silicate oder andere schwer flüchtige Verbindungen die Reaction zeigen, ist es gut, die Probe mit etwas reinem Gyps zu mischen. Gegenwart von Natron verdeckt die violette Flammenfärbung. Man kann das durch Natron hervorgerufene gelbe Licht aber auslöschen, wenn man die Flamme durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma betrachtet. Die Flamme erscheint, durch die dünneren Schichten beobachtet, himmelblau, durch die dickeren hindurch violett und weiter carminroth.

Ueber die charakteristischen Spectrallinien s. pag. 411.

Bestimmung des Kaliums.

Das Kalium wird bei Abwesenheit anderer fixer Basen bestimmt:

1. als Chlorkalium durch Eindampfen der salzsauren Lösung bis fast zur Trockne in einer Platinschale, Verdampfen des mit wenig Wasser in einen Platintiegel gebrachten Rückstandes im Platintiegel und allmähliches Erhitzen des bedeckten Tiegels bis kaum zur dunkelsten Rothgluth, um eine Verflüchtigung des Chlorkaliums zu vermeiden.

2. Als schwefelsaures Kalium, indem man wie vorhin verfährt. Auf das geglühte und erkaltete Salz bringt man ein Stückchen kohlensaures Ammoniak und glüht wiederum, um etwa vorhandene freie Schwefelsäure zu entfernen. Das Kaliumsulfat ist nicht so leicht flüchtig wie das Chlorid, deshalb ist diese Bestimmung der des Chlorkaliums vorzuziehen.

3. Als Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6. Durch dieses Salz kann man das Kalium auch vom Natrium trennen. Auch wenn das Kalium an nicht flüchtige Säuren (Borsäure, Phosporsäure etc.) gebunden ist, muss man diese Bestimmung ausführen. Man setzt der salzsauren Lösung Platinchlorid im Ueberschuss zu, sodann absoluten Alkohol und Aether, lässt 12 Stunden lang stehen, bringt dann den gelben, krystallinischen Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit ätherhaltigem Alkohol aus, trocknet bei 100° und wägt. Ammoniaksalze müssen vor der Fällung durch Glühen entfernt sein.

4. Als Kaliumperchlorat. Nach SCHLÖSING (161) ist dies Verfahren für technische Zwecke geeignet. Man verdampft die wässrige Lösuug mit Ueberchlorsäure zur Trockne, erhitzt den Rückstand, so lange noch weisse Dämpfe von Ueberchlorsäure entweichen, beseitigt noch vorhandene Ueberchlorsäure oder etwa anwesende Natrium-, Barium-, Calcium- oder Magnesiumsalze durch Lösen in Weingeist von 0·83 Vol.-Gew., trocknet das Kaliumperchlorat bei 250° und wägt. KRAUT (162) empfiehlt der eingetrockneten Masse die freie Säure durch Weingeist zu entziehen, den man durch ein gewogenes Filter fliessen lässt, dann das Kaliumsalz nebst den auf dem Filter befindlichen Theilen in heissem Wasser zu lösen, abzudampfen, den Rückstand mit Hülfe von Weingeist auf das Filter zu bringen, bei 115° zu trocknen und dann zu wägen.

In Gemischen von Kalium- und Natriumsalzen kann man beide Bestandtheile leicht auf indirektem Wege bestimmen. Es genügt dazu, das Gewicht der beiden Chloralkalien zusammen und den Gesammtchlorgehalt zu kennen. Das Molekulargewicht des Chlorkaliums ist 74·40, das des Chlornatriums 58·36, die Differenz beider Zahlen ist 16·04. Denkt man sich die gefundene Menge Chlor ausschliesslich mit Kalium vereinigt, so hat man eine Gewichtszahl, welche jedenfalls grösser ist als die für das Gemenge (KCl + NaCl) gefundene Gewichtszahl. Die Differenz dieser beiden Grössen d muss sich nun zu der Differenz der beiden Molekulargewichte (16·04) verhalten, wie die vorhandene Menge Chlornatrium x zu dem Molekulargewichte des Chlornatriums, also

$$d : 16{\cdot}04 = x : 58{\cdot}36.$$

Wenn man nun die Zahl x von dem Gewicht des Gemenges (KCl + NaCl) subtrahirt, so erhält man das Gewicht des Chlornatriums.

Man hat also allgemein $x = \frac{58{\cdot}36}{16{\cdot}04} \cdot \left(\mathrm{Cl} \cdot \frac{74{\cdot}40}{35{\cdot}37} - S\right)$, wo $\mathrm{Cl} \cdot \frac{74{\cdot}40}{35{\cdot}37}$ die Menge des dem gefundenen Chlor entsprechenden Chlorkaliums bedeutet (35·37 ist das Atomgewicht des Chlors) und S die Summe (KCl + NaCl). Man braucht also nur die gefundene Menge Chlor mit der Zahl 2·10347 zu multipliciren, vom Produkt das Gewicht der Summe der Chloride zu subtrahiren und den Rest mit 3·6384 zu multipliciren. Das Produkt ist gleich der Menge Chlornatrium.

Durch ganz gleiche Schlussfolgerungen gelangt man zur Bestimmung der Bestandtheile eines Gemenges von Kaliumsulfat und Natriumsulfat.

Das Kali im Aetzkali und in der Potasche oder vielmehr die Gesammtalkalinität dieser Stoffe wird gewöhnlich auf maassanalytischem Wege ermittelt. Ueber Alkalimetrie vergl. Bd. 1, pag. 589.

Nachtrag zu pag. 428 (durch eine Verschiebung einiger Seiten des Manuskripts veranlasst).

Die Halogenverbindungen des Kaliums bilden mit andern Metallhaloiden leicht Doppelverbindungen.

Kaliumaluminiumchlorid, $Al_2Cl_6 \cdot 2KCl$, entsteht beim Zusammenschmelzen beider Chloride [DEGEN (118)]. Die farblose, krystallinische Masse, wasserlöslich, schmilzt noch unter Glühhitze und verdampft bei hoher Temperatur unzersetzt.

Kaliumindiumchlorid, $In_2Cl_6 \cdot 6KCl + 3H_2O$, bildet sich nach R. MEYER (119) beim Verdampfen der Lösung von 1 Mol. Indiumchlorid und 6 Mol. Chlorkalium. Das Salz bildet achtseitige Prismen, die sehr löslich in Wasser sind.

Kaliumchromchlorid, $Cr_2Cl_6 \cdot 2KCl$, entsteht, wenn man Kaliumbichromat mit Salzsäure und Alkohol behandelt und die Lösung im Wasserbade verdunstet, bis der Rückstand violett geworden ist. Das Salz löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, die aber rasch in grün übergeht. Alkohol löst aus dem Doppelchlorid grünes Chromchlorid, und es bleibt ein rothes, wasserlösliches Salz von der Formel $Cr_2Cl_6 \cdot 6KCl$ (BERZELIUS).

Kaliumeisenchlorid, $Fe_2Cl_6 \cdot 4KCl + 2H_2O$, krystallisirt aus einer gemischten Lösung von Eisenchlorid und Chlorkalium in granatrothen Quadratoktaëdern [FRITZSCHE (120)]. Mit wenig Wasser zerlegt sich die Verbindung.

Kaliumcadmiumchlorid. Nach CROFT (124) scheiden sich aus einer warmen concentrirten Lösung von Chlorkalium und Chlorcadmium seideglänzende Nadeln von der Zusammensetzung $CdCl_2 \cdot 2KCl + H_2O$ aus, die allmählich wieder verschwinden, und an deren Stelle grosse Rhomboëder des wasserfreien Salzes $CdCl_2 \cdot 2KCl$ treten. v. HAUER (125) hat dies nicht bestätigt. Nach ihm krystallisirt aus der Lösung von 2 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcadmium beim Eindampfen die Verbindung $2CdCl_2 \cdot 2KCl + H_2O$ in seideglänzenden Nadeln. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei fernerem freiwilligen Verdunsten Granatoëder des Salzes $CdCl_2 \cdot 4KCl$ aus. Letztere Verbindung ist unmittelbar aus einer Lösung von 6 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcadmium zu erhalten.

Kaliumgoldchlorid, Kaliumaurichlorid, $KAuCl_4$. Lässt man eine stark saure Lösung von Goldchlorid und der berechneten Menge Chlorkalium bei gelinder Wärme verdampfen, so scheiden sich monokline, hellgelbe Krystallnadeln von der Zusammensetzung $2KAuCl_4 + 5H_2O$ aus; aus einer schwach sauren oder neutralen Lösung krystallisiren dagegen grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $KAuCl_4 + 2H_2O$, welche an der Luft verwittern. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Chlorabgabe zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelb wird und aus $KAuCl_2$ besteht. Wasser zersetzt dies Salz in Gold, Kaliumchlorid und Kaliumaurichlorid [BERZELIUS, JOHNSTON (126)].

Kaliumgoldbromid, $2KAuBr_4 + 5H_2O$, gleicht dem Vorigen sehr.

Kaliumantimonchlorür. Antimontrichlorür, $SbCl_3$, bildet, in salzsaurer Lösung mit Chlorkalium zusammengebracht, mehrere wasserlösliche, krystallisirende Doppelverbindungen: $SbCl_3 \cdot 2KCl$, ferner $SbCl_3 \cdot 3KCl$ u. s. w. Ebenso verhält sich Antimonjodür, SbJ_3. Diese Doppeljodide werden durch Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyjodid zersetzt, sie lösen sich in Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure. Schwefelkohlenstoff entzieht ihnen Antimonjodür (SCHÄFFER).

Das für sich nicht bekannte Arsenfluorid, $AsFl_5$, bildet mit Fluorkalium schön krystallisirende Verbindungen.

Kaliumeisenfluorid. Eisenfluorid giebt mit Fluorkalium zwei aus der heissen Lösung sich ausscheidende Doppelsalze, $Fe_2Fl_6 \cdot 6KFl$ und $Fe_2Fl_6 \cdot 4KFl$. Jenes wird erhalten, wenn man die Lösung des Eisenfluorids in die Lösung des Fluorkaliums giesst, dieses auf umgekehrtem Wege (BERZELIUS).

Kaliumberylliumfluorid, $BeFl_2 \cdot 2KFl$, scheidet sich in kleinen, glänzenden Schuppen aus, wenn zu einer Lösung von Beryllerde in Flusssäure Fluorkalium gesetzt wird. Es bildet nach MARIGNAC (121) dünne, sechsseitige Blättchen des rhombischen Systems. Derselbe erhielt aus einer Lösung des Salzes, welche viel überschüssiges Fluorberyllium enthielt, das Salz $BeFl_2 \cdot KFl$.

Kaliumarsenfluorid, $AsFl_5 \cdot KFl$, erhält man nach MARIGNAC durch Lösen von saurem Kaliumarsenat, KH_2AsO_4, in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Die rhombischen Prismen enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen entwickelt das Salz Wasser und Fluorwasserstoff.

Wird arsensaures Kalium im Ueberschuss in Fluorwasserstoffsäure gelöst, so entsteht Kaliumfluoroxyarsenat, $AsOFl_3 \cdot KFl$. Es bildet sich auch durch Einwirkung des Wassers auf das vorige Salz. Die Krystallblätter enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und entwickelt Fluorwasserstoff.

Wird der Lösung dieses Salzes noch Fluorkalium zugesetzt, so erhält man glänzende Krystalle des Dikaliumfluorarsenats, $AsFl_5 \cdot 2KFl + H_2O$, und des Salzes $(AsOFl_3 \cdot 2KFl) \cdot (AsFl_5 \cdot 2KFl) + 3H_2O$.

Kieselfluorkalium, K_2SiFl_6. Nicht zu verdünnte Lösungen von Kaliumsalzen werden von Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt. Es scheidet sich ein fast durchsichtiger, irisirender Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein weisses Krystallpulver bildet.

Das Vol.-Gew. des Kieselfluorkaliums ist 2·665 bei 17·5°. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem sehr schwer löslich. Es schmilzt bei anfangendem Glühen; unter Entweichen von Fluorsiliciumgas bleibt Fluorkalium zurück. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Salze Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Alkalien und deren Carbonate nicht ein; beim Kochen löst es sich in denselben, und die Lösungen scheiden beim Erkalten gallertartige Kieselsäure aus, indem Fluorkalium sich gebildet hat.

Borfluorkalium, $KBFl_4$, entsteht durch Neutralisation von wässriger Borfluorwasserstoffsäure mit Kalicarbonat, oder durch Zusammenbringen von Borsäure und einer flusssauren Lösung von Fluorkalium [BERZELIUS (128)], oder durch Erhitzen von Borsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumcarbonat [STOLBA (129)]. Es ist ein krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist. Es ist löslich in wässrigem Ammoniak, ohne davon zersetzt zu werden. Noch unter Rothglut schmilzt es und zersetzt sich unter Entwicklung von Fluorbor; zur völligen Zersetzung ist indessen eine sehr hohe Temperatur erforderlich.

Geschmolzenes Fluorkalium löst Borsäureanhydrid auf und bildet wahrscheinlich Kaliumfluorborat, $2KFl \cdot B_2O_3$. Beim Schmelzen dieses Körpers mit Kaliumcarbonat wird Kohlensäure entwickelt und es entsteht die Verbindung $K_2O \cdot 2KFl \cdot B_2O_3$ (SCHIFF).

Kaliumbleijodid, $PbJ_2 \cdot KJ$, krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen aus einer Lösung, welche gleiche Moleküle Jodblei und Jodkalium enthält. Löst man dies Salz wieder in Jodkaliumlösung, so krystallisirt nach BOULLAY (122) das Salz $PbJ_2 \cdot 4KJ$ in weissen Nadeln. DITTE (123) erhielt dagegen auf gleiche Weise das Salz $PbJ_2 \cdot 2KJ + 4H_2O$ in weissen Krystallen. Beim Erhitzen wird

das Salz unter Wasserverlust gelb. Durch Wasser wird es zersetzt. Wenn man eine Lösung von Bleinitrat in eine concentrirte wässrige Lösung von Jodkalium giesst, so dass von letzterer ein starker Ueberschuss bleibt, so scheidet sich nach BOULLAY das Salz $PbJ_2 \cdot 5KJ$ in seideglänzenden, gelblichen Krystallen aus; aus der Mutterlauge krystallisiren allmählich gelbe Säulen des Salzes $3PbJ_2 \cdot 4KJ$ aus.

Kaliumgoldjodid, $KAuJ_4$. Das Goldjodid, AuJ_3, ist sehr leicht zersetzlich und nur in Verbindung mit Alkalijodiden beständig. Aus einer Lösung, welche 4 Mol. Jodkalium und 1 Mol. Goldchlorid enthält, krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure das Salz $KAuJ_4$ in glänzenden, schwarzen, dünnen Prismen, die bei gelindem Erwärmen oder durch Wasser zersetzt werden (JOHNSTON).

Nachtrag zu pag. 445.

Kaliumferrosulfat, $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 + 6H_2O$, entsteht durch Vermischen und Krystallisirenlassen der Lösungen gleicher Moleküle der einfachen Salze. Es bildet monokline, bläuliche Krystalle vom spec. Gew. 2·189.

100 Thle. Wasser lösen von dem wasserfreien Salz nach TOBLER (131)

bei 0°	19·6 Thle.,		bei 40°	45 Thle.
„ 10°	24·5 „		„ 55°	56·1 „
„ 16°	30·9 „		„ 65°	59·3 „
„ 29°	36·5 „		„ 70°	64·2 „
„ 35°	41 „			

Durch Eindampfen der Lösung bei 50—60° krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 + 2H_2O$ aus [MARIGNAC (132)].

RUD. BIEDERMANN.

Kautschuk.*) Unter Kautschuk, Federharz, lat. *Gummi elasticum*, franz. *Caoutschouc*, engl. *India Rubber*, span. *Seringa*, portugis. *Xirringa*, versteht man ein durch Eintrocknen der Milchsäfte aus den mittleren Rindenzellschichten gewisser Pflanzen erhaltenes Produkt.

*) 1. Special-Werke: Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaaren von Dr. CHR. HEINZERLING in BOLLEY's Technologie. Braunschweig, Vieweg 1883. — Kautschuk und Guttapercha von RAIMUND HOFFER. Wien, Hartleben 1880. — FRANZ CLOUTH, Die Kautschukindustrie oder Gummi und Guttapercha. Weimar, Voigt. — 2. Grössere Abhandlungen in: PRECHTL, Encyklopädie, fortgesetzt von KARMARSCH und HEEREN, Kautschuk, Federharz und Guttapercha. Bd. 5 und 23. — PAYEN, Handbuch der technischen Chemie, bearbeitet von STOHMANN u. ENGLER. — Dr. URE's dictionary of arts, manufactures and mines. London 1867, vol. 1. — Encyclopédie-Roret, Caoutchouk, Guttapercha, Gomme factice. Toiles et Taffetas cirés et gommés impermeabilisation. 2 Thle. Paris 1880. — T. M. BLOSSOM, Moniteur scientifique 1871, 13, pag. 814, 887; 1872, 14, pag. 85, 232, 327, 521. — Patents for inventions. Abridgments of Specifications relating to india rubber and guttapercha. London 1875. — MUSPRATT, Encyklopädisches Handbuch der techn. Chem., Bd. III. — 3. Kleinere Abhandlungen in: DINGLER, polytechnisches Journal. — WAGNER, Jahresberichte der chemischen Industrie. — Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen. — LIEBIG's Annalen der Chemie und Pharmacie. — POGGENDORFF's Annalen der Physik. — WILL, Jahresberichte der Chemie. — Berichte der deutschen, chemischen Gesellschaft. — Journal für praktische Chemie. — FEHLING's Handwörterbuch der Chemie. — Engineering, London. — Moniteur scientifique. — Industrieblätter von JACOBSON und HAGER. — Deutsche Industriezeitung. — Wochenschrift des Ver. deutsch. Ingenieure. — UHLAND, der praktische Maschinenconstructeur. — Patentschriften des Kaiserl. deutsch. Patentamtes. — Bulletin de la Societé chimique. — Bulletin de la Societé d'encouragement. — Chem.-techn. Repertorium von JACOBSON. — Die chemische Industrie. — EULENBURG, Handb. der öffentlichen Gesundheitspflege.

Geschichtliches. Die erste sichere Nachricht über den Kautschuk findet sich in des spanischen Historikers ANTONIO HERRERA (gest. 1625) Geschichte

---

1882. Berlin. — 4. Citate im Text: 1) T. M. BLOSSOM, Moniteur scientif. (3) 2, pag. 85, 232, 327, 521; 1, pag. 814, 887; Americ. Chemist. 2, pag. 81, 137, 173, 230, 287, 329, 373. 2) CH. A. BURGHARDT, Journ. Soc. chem. Indust. 1883, pag. 119; PRINZHORN, Wochenschrift d. Ver. deutsch. Ingen. 1883, pag. 252; WAGNER, Jahresber. 1883, pag. 1175. 3) SACC, Compt. rend. 94, pag. 125; WAGNER, Jahresber. 1882, pag. 1042. 4) DINGL. polyt. Journ. 210, pag. 310. 5) WAGNER, Jahresber. 1881, pag. 948. 6) Botan. Centralbl. 1881, No. 45. 7) Bull. d. l. Soc. d'encourag. 1884, pag. 152; WAGNER, Jahresber. 1884, pag. 1201. 8) Archiv d. Pharm. 223, pag. 481; WAGNER, Jahresber. 1885, pag. 1141. 9) D. R. P. No. 34334. 10) ADRIANI, Chem. News 1860, pag. 227, 289. 11) GRIFFITH, Ann. Chem. Pharm. 21, pag. 347. 12) COULIER, DINGL. p. Journ. 87, pag. 240. 13) F. v. HÖHNEL, DINGL. p. Journ. 263, pag. 237. 14) DINGL. p. J. 210, pag. 312. 15) DINGL. pol. J. 162, pag. 451. 16) BERNARDIN, L'afrique centrale (Genf 1877) und Christy: New commerciel plants, London 1878. 17) Handelsberichte der chemischen Industrie. 18) Compt. rend. 50, pag. 874; DINGL. 163, pag. 310. 19) Jahresber. d. Ch. 1852, pag. 640. 20) Jahresber. d. Ch. 1850, pag. 521; 1860, pag. 496. 21) Jahresber. d. Ch. 1871, pag. 23; POGG. Ann. 143, pag. 88 u. 290. 22) Monit. scientf. (3) 2, pag. 86. 23) Jahresber. für Phys. von ZAMMINER, 1857, pag. 32. 24) Les mondes, 22. Avril 1869. 25) Les mondes, 8. Avril et 6. Mai 1869. 26) Jahresber. d. Ch. 1871, pag. 23; POGG. Ann. 144, pag. 247. 27) G. SCHMULEWITSCH, N. Pétersb. Bullet. 14, pag. 517; POGG. Ann. 144, pag. 280; Jahresber. d. Chem. 1871, pag. 25. 28) DEMOCHET, DINGL. polyt. Journ. 212, pag. 160; Les mondes, 24. Jul. 1873; Repert. d. experim. Phys. 9, pag. 272. 29) Chem. News. 26, pag. 104. 30) PAYEN, Jahresber. d. Chem. 1852, pag. 638; Compt. rend. 34, pag. 2; DINGL. p. J. 123, pag. 383; Journ. f. pr. Ch. 55, pag. 273; Jahresber. d. Chem. 1866, pag. 45; Compt. rend. 63, pag. 533; Instit. 1866, pag. 313; Journ. Pharm. (4) 4, pag. 357; Zeitschr. f. Chem. 6, pag. 109; Chem. Centralbl. 1867, pag. 93. 31) WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs 1873, pag. 154. 32) Journ. d. russ. phys. Ges. 1884, pag. 103. 33) POGG. Ann. 129, pag. 548; Journ. f. pr. Chem. 99, pag. 126; Jahresber. d. Chem. 1866, pag. 43. 34) ARONSTEIN u. SIRKS, Jahresber. d. Chem. 1866, pag. 45 u. 52; Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 260; N. Arch. ph. nat. 26, pag. 143; Phil. Mag. (4) 32, pag. 320; LE ROUX, Compt. rend. 63, pag. 917. 35) W. A. MILLER, Jahresber. d. Chem. 1865, pag. 576. 36) Jahresber. d. Chem. 1860, pag. 496. 37) Jahresber. d. Ch. 1865, pag. 575; Journ. f. pr. Chem. 94, pag. 502; DINGL. 176, pag. 159; Chem. Centralbl. 1865, pag. 495, 575; Chem. Soc. Journ. (2) 3, pag. 44; Chem. News. 9, pag. 88; W. A. MILLER, Jahresber. d. Chem. 1865, pag. 576; Chem. Soc. Journ. (2) 3, pag. 273. 38) Jahresber. d. Chem. 1872, pag. 1058; Berl. Ber. 1872, pag. 759. 39) Polyt. Centralbl. 1857, pag. 894. 40) Ebend. 1856, pag. 1278. 41) PAYEN, Jahresber. d. Chem. 1852, pag. 640. 42) KLETZINSKY, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 127; Jahresber. d. Chem. 1865, pag. 561, sowie dessen Schrift: Mitthlgen. aus dem Gebiete d. reinen u. angew. Chemie, Wien 1865. 43) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1885, pag. 486; WAGNER, Jahresber. 1885. 44) DINGL. 221, pag. 391; Mitthlgen. d. Gewerbever. f. Hannover 1876, pag. 107. 45) Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1865, pag. 273. 46) SCHWANERT, LIEBIG's Ann. 128, pag. 123. 47) DINGL. 64, pag. 577; 69, pag. 158. 48) Bull. de la Soc. chim. 11, pag. 33. 49) Journ. f. pr. Chem. 9, pag. 387; LIEBIG's Ann. 16, pag. 31. 50) Journ. f. pr. Chem. 10, pag. 121; Dingl. 65, pag. 216. 51) LIEBIG, Ann. 27, pag. 40; BERZELIUS, Jahresber. 16, pag. 338. 52) LIEBIG, Ann. 27, pag. 30; Journ. f. pr. Ch. 13, pag. 114; DINGL. polyt. Journ. 66, pag. 222. 53) Chem. Soc. Journ. 15, pag. 110, 121; Journ. f. pr. Chem. 83, pag. 188, 500; Jahresber. d. Chem. 1860, pag. 495. 54) LIEBIG, Ann. 16, pag. 61. 55) Philos. Transact. 1860, pag. 241; Journ. d. l. Soc. chim. 1862, pag. 110. 56) Bull. d. l. Soc. chim. (2) 24, pag. 108; Chem. News 32, pag. 146. 57) Compt. rend. 67, pag. 820; 73, pag. 426; Journ. f. pr. Ch. 107, pag. 266. 58) DINGL. polyt. Journ. 107, pag. 399. 59) WAGNER, Jahresber. 1885, pag. 1142; Compt. rend. 100, pag. 1238; 101, pag. 1069. 60) Jahresb. d. Chem. 1850, pag. 519. 61) Journ. f. pr. Chem. 57, pag. 152. 62) DINGL. polyt. J. 240, pag. 363. 63) Journ. f. Pharm. 1847, pag. 17; DINGL. polyt. J. 103, pag. 415. 64) RIESS, POGG. Ann. 91, pag. 489; DINGL. polyt. J. 126, pag. 115. 65) Ch. Soc. Journ. (2) 3, pag. 273;

der zweiten Reise des Columbus; es wird erzählt, dass die Eingeborenen Haïtys mit elastischen Bällen aus einem getrockneten Pflanzensafte gespielt hätten. Die gleiche Nachricht findet sich in JUAN DE TORQUEMADA's Buch de la Monarquia Indiana (Madrid 1615), nur wird hier noch hinzugefügt, dass die Bälle aus dem Safte des Ulebaums gefertigt seien, welcher Name noch heute für *Castilloa elastica* in Mexico gebräuchlich ist. Nach BLOSSOM (1) war übrigens auch den Chinesen sowohl Kautschuk als auch Guttapercha lange bekannt. Diese Nachrichten blieben jedoch wenig beachtet, so dass der Kautschuk, als er im Anfang des vorigen Jahrhunderts zum ersten Male in Form von Beuteln und Flaschen nach Europa kam, ein seiner Natur und Herkunft nach ganz unbekanntes Material war (2). Nachdem aber im Jahre 1736 DE LA CONDAMINE der Pariser Academie bekannt gegeben hatte, dass Kautschuk der eingetrocknete Milchsaft eines Baumes sei, gelang es 1751 FRESNAU, den letzteren in Cayenne aufzufinden. — Während Kautschuk von den Eingeborenen Brasiliens, Guyannas und Ost-Indiens lange gekannt und zu Schuhen, Flaschen, Beuteln etc. verwerthet war, blieb in Europa seine Verwendung etwa bis zum Jahre 1820 einzig auf das zuerst von PRIESTLEY vorgeschlagene Auslöschen von Bleistiftstrichen beschränkt, worauf sich auch der englische Name »*India Rubber*« bezieht.

Bei näherer Bekanntschaft mit den sehr schätzbaren Eigenschaften dieses Materials wurde dasselbe jedoch bald in so ausgedehntem Maasse für die verschiedensten Zwecke in Wissenschaft, Technik und Haushalt verwendet, dass es heute zu einem der unentbehrlichsten Produkte des Pflanzenreichs zählt. MACINTOSCH verfertigte 1823 zuerst die noch heute nach ihm benannten, wasserdichten Gewebe mit Hilfe des Kautschuks; diese hatten jedoch den für ihren praktischen Gebrauch sehr lästigen Fehler, in der Kälte hart und spröde zu werden. Allgemeiner kam Kautschuk erst in Aufnahme als 1842 GOODYEAR und 1843 HANCOCK das Vulcanisiren desselben erfanden, und nachdem es ersterem im Jahre 1852 gelang, das sogen. Hartgummi darzustellen.

Vorkommen. Wenn schon nach SCHLEIDEN alle milchsaftführenden Pflanzen Kautschuk enthalten, so sind doch nur wenige so reich daran, dass die Gewinnung sich verlohnte. Zunächst war das äquatoriale Süd-Amerika das einzige Kautschuk liefernde Land. Der ungeheure Aufschwung aber, welchen die Kautschuk-Industrie alsbald nahm, brachte es mit sich, dass man nicht nur darnach strebte, eine immer grössere Zahl Kautschuk liefernder Pflanzen aufzufinden, sondern auch schon bekannte nach andern Orten zu verpflanzen. Klimatisch ist das Gedeihen der Kautschukpflanzen auf Gegenden beschränkt, in denen die Temperatur zwischen 33 und 42° C. schwankt, das sind aber die Tropenländer bis zu 30° nördlicher und südlicher Breite vom Aequator. Ausserdem ist für ein gutes Gedeihen der Bäume eine Regenmenge von nicht unter 2·3 Meter im Jahr erforderlich.

Die Zahl der für die Kautschukgewinnung nutzbar gemachten Pflanzen wird auf 50 geschätzt. Es sind hauptsächlich die zu der Familie der Artocarpeen gehörenden amerikanischen Bäume *Castilloa elastica*, *Cecropia peltata* L. und *Ficus elastica*, welche in Ost-Indien und Uruguay (3) heimisch ist; ferner die zu den Euphorbiaceen gehörigen südamerikanischen Pflanzen *Syphonia*

Journ. f. pr. Chem. 97, pag. 380. 66) LIEBIG, Ann. 215, pag. 297. 67) Journ. f. pr. Ch. 53, pag. 171; DINGL. 121, pag. 442. 68) Compt. rend. 35, pag. 109; DINGL. 126, pag. 115. 69) Jahresber. d. Chem. 1859, pag. 517; BAUMHAUER, Journ. f. pr. Ch. 78, pag. 277. 70) Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 243; Compt. rend. 35, pag. 109. 71) DINGL. polyt. Journ. 248, pag. 513. 72) Journ. f. pr. Chem. 19, pag. 386. 73) DIETZEL, Polyt. Centralbl. 1857, pag. 689; BOILEAU, DINGL. 141, pag. 265. 74) JAMES SYME sen., DINGL. 200, pag. 178. 75) ZULKOWSKY, Berl. Ber. 1872, pag. 759; DINGL. 206, pag. 313; HEMPEL, Berl. Ber. 15, pag. 912. 76) PAYEN, DINGL. 124, pag. 131.

elastica und *Hevea*-Arten, sowie von den Apocyneen: *Urceola elastica, Hancornia, Vehea* und *Landolphia* auf dem indischen Archipel und in Afrika (4). Letztere sind ausser *Hancornia* Kletter- und Schlingpflanzen, welche zum Theil eine Länge von über 300 Meter erreichen. — In GEHE's Handelsbericht für 1881 wird mitgetheilt, dass in neuerer Zeit die wichtigsten Kautschuk-Pflanzen, nämlich *Syphonia, Ficus* und *Castilloa* auch auf Ceylon und zwar bei Calcutta, Madras und Burma angepflanzt sind (5). CROSS, welcher mit der Herbeischaffung des erforderlichen Materials betraut war, entdeckte bei dieser Gelegenheit in Süd-Amerika *Manihot-Glaziovii* als einen guten *Cerea*-Kautschuk liefernden Baum. Einen Kautschuk von ausgezeichneter Güte, wegen seiner weissen Farbe *Caucho blanco* genannt, liefert die in Columbien wachsende *Excoecaria gigantea* (6). Ferner werden in Paraiba und der Provinz Rio grando do Norte namhafte Mengen Kautschuk aus *Hancornia speciosa* gewonnen. Eine in den Wäldern von Cochinchina heimische Apocinee, *Prameria glandulifera,* wird nach PIERRE (7) im südlichen Indien wegen ihrer bedeutenden Ertragsfähigkeit angebaut. Alle hier genannten Pflanzen, mit Ausnahme der Apocineen, sind Bäume von meist gigantischen Dimensionen; so fand GRIFFITH eine *Ficus* von 34 Meter Höhe und BROCKEDON berichtet, dass *Urceola elastica* so rasch wächst, dass sie in 5 Jahren eine Höhe von 68 Metern bei einem Stammdurchmesser von 0·5—0·75 Metern erreicht, und nun jährlich etwa 25 Kilo Kautschuk liefert.

Nach G. KASSNER (8) enthält die als Unkraut überall vorkommende Gänsedistel, *Sonchus oleraceus,* in ihrem Safte 0·41 ǂ Rohkautschuk und 0·16 ǂ Reinkautschuk, der durch Schwefelkohlenstoff aus der getrockneten und gepulverten Pflanze ausgezogen und in entsprechender Weise gereinigt werden kann (9).

Es mögen die oben genannten Pflanzen als die für die Gewinnung des Kautschuks hauptsächlichsten Repräsentanten genügen.*)

Die den kautschukhaltigen Milchsaft führenden Gefässe durchziehen die Pflanze entweder in allen ihren Theilen oder nur in der Rinde; sie lassen bei ihrer Verletzung den Saft als eine milchähnliche, trübe Flüssigkeit austreten, aus welcher sich der in Form von kleinen Kügelchen suspendirte Kautschuk bei längerem Stehen, wie Rahm auf der Milch, abscheidet.

Zusammensetzung und Eigenschaften (10) der aus den verschiedenen Pflanzen gewonnenen Milchsäfte sind sehr wechselnd; dieser Umstand erklärt denn auch die grossen Abweichungen in den Angaben verschiedener Autoren über die Natur dieser Flüssigkeit. — Während z. B. ADRIANI an dem frisch ausfliessenden Safte von *Ficus elastica* schon saure Reaction beobachtete, giebt JOHNSON an, dass die saure Reaction erst beim Stehen an der Luft eintritt und durch Zusatz von $\frac{1}{16}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit verhindert werden kann. Demgegenüber fand wieder BOUSSINGAULT bei mexikanischem Safte, dass durch Ammoniakzusatz aller Kautschuk aus dem Safte abgeschieden wurde.

Das spec. Gew. des frischen Saftes ist = 1·012—1·014. Mit wenig Wasser verdünnt, scheidet sich der Kautschuk nicht ab, mehr Wasser, etwa das 5—6 fache des Volumens, und ebenso ein Zusatz von Salzwasser oder Säuren bewirkt augenblickliche Abscheidung des Kautschuks in Form einer rahmartigen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Schicht. Durch Alkohol oder Erwärmung werden einige Saftarten coagulirt, andere nicht, wie URE nachgewiesen hat; dieses Verhalten spricht dafür, dass nicht alle Kautschuksäfte Albumin enthalten. Nicht nur ist der Saft verschiedener Pflanzen von verschiedener chemischer Zusammensetzung, sondern innerhalb desselben Pflanzenorganismus wird, wie ADRIANI nachwies, der Saft um so wasserhaltiger, je höher nach oben derselbe entnommen wird, er fand im Safte der Endknospe einer 2·7 Meter hohen Pflanze nur 17·7 ǂ Trocken-Rückstand, während aus einem Blattstiele 0·35 Meter über dem Boden,

*) Ausführliche Angaben über die wichtigsten Kautschuk-Pflanzen finden sich in dem Werke von JAMES COLLINS »Report on the Caoutchauc of commerce« sowie im Auszuge in FRANZ CLOUTH die Kautschuk-Industrie. Weimar 1879.

Saft mit 25·15 % festen Bestandtheilen gewonnen wurde. Nachstehend einige Analysen des Kautschuk-Saftes:

	Adriani	Faraday	Ure
Wasser	32·30 %	56·4 %	—
Kautschuk	9·57 %	31·7 %	20—37 %
In Alkohol lösliches Harz	1·58 %	—	—
In Wasser unlöslich	2·18 %	—	—
In Wasser und Alkohol unlöslich	—	2·9 %	—
Organisches Magnesiasalz	0·36 %	—	—
Pflanzeneiweiss	—	1·9 %	—
Stickstoffhaltige Bitterstoffe	—	7·1 %	4 %

Gewinnung des Milchsaftes. Wie schon erwähnt, tritt beim Verletzen der Milchsaft-führenden Gefässe letzterer zu Tage. Während man früher behufs Gewinnung desselben die Bäume einfach fällte, verfährt man jetzt rationeller so, dass man sie in kleineren oder grösseren Zwischenräumen an einzelnen Stellen anhackt und den aus der Wunde tretenden Saft in verschiedener Weise sammelt. Courtier giebt an, dass *Ficus elastica* bis auf das Holz eingeschnitten, und der auslaufende Saft in mit Blättern ausgelegten Bodenvertiefungen am Fusse des Stammes gesammelt wird, die Operation wird alle 14 Tage wiederholt und liefert jedesmal etwa 20 Kgrm. Saft. In Nicaragua werden die Bäume von den Aesten abwärts mit zickzackförmigen Rillen angeschnitten, während man in Ostindien die Bäume durch je 25 Centim. von einander abstehende, um den Stamm verlaufende Kreisschnitte ringelt (11). Auf Ceylon schneidet man die Bäume erst in einem Alter von 25 Jahren an und wiederholt die Saftgewinnung nur alle 3—4 Jahre. — In Brasilien dauert nach Weddel die Safternte von Anfang April bis Anfang November. Jeder Stamm liefert täglich etwa 1 Liter Saft, der in einem dicht unter der Wunde angebrachten, schwalbennestartigen Thongefässe aufgesammelt wird (12). Der Gehalt guter Säfte an Kautschuk schwankt zwischen 25 und 40 %.

Die Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsaft geschieht im Wesentlichen nach den im Folgenden aufgezählten Methoden (13):

1. Der Milchsaft wird auf einer Form durch Aufgiessen in dünnen Schichten aufgetragen und jede Schicht allmählich im heissen Rauche getrocknet; oft werden so über 100 Schichten erzeugt. Man schneidet dann entweder den Kautschuk von den Formen ab oder man erweicht die häufig aus Thon verfertigte Form nach dem Trocknen des Kautschuks in Wasser und spült den Thon weg. 2. Der Milchsaft wird aus der Pflanze unmittelbar in kleine Gruben geleitet, welche im Humus hergestellt sind, und da eintrocknen gelassen. Die Humusschicht wirkt als Filter für den wässrigen Theil, während der Kautschuk zurückbleibt. Dieses sehr rohe Verfahren kann natürlich nur in der trocknen Jahreszeit angewendet werden. 3. Der Milchsaft wird mit Wasser versetzt und zum Gerinnen einige Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedene Kautschukmasse wird durch Kneten und Pressen vom Wasser befreit und dann an der Sonne oder über Rauchfeuer getrocknet. 4. Der Milchsaft wird mit einer Salz- oder Alaunlösung oder mit einer Säure oder dem Extracte bestimmter Pflanzen coagulirt; das Gerinsel wird abgeschöpft und getrocknet (14). 5. Der Milchsaft wird mit sehr viel Wasser versetzt (der 4—8 fachen Menge), dadurch scheidet sich der Kautschuk bei ruhigem Stehen in Form eines dicken Rahms ab, welcher mehrfach gewaschen und endlich über Feuer oder an der Luft getrocknet wird (15).

6. Der Milchsaft wird in flachen Gefässen einfach eintrocknen gelassen. 7. Der sehr concentrirte Milchsaft wird unmittelbar auf den Arm des Sammlers fliessen gelassen, wo er rasch trocknet und dann in Form eines Ringes herabgerollt wird. 8. Der concentrirte Saft tritt auf die Rinde oder fällt zu Boden, wird gesammelt und zu Kugeln oder Spindeln vereinigt. In gleicher Weise werden Abfälle, Milchreste und dergleichen behandelt.

Die Handelssorten und ihre Charakteristik. Je nach Art der Abstammung, Gewinnung und Verarbeitung des Milchsaftes wird ein in Qualität und Handelswerth sehr verschiedenes Produkt erhalten. Nach seiner Herkunft unterscheidet man a) amerikanischen, b) ostindischen und c) afrikanischen und Madagaskar-Kautschuk.

a) Amerikanischer Kautschuk.

1. Para-Kautschuk, so genannt nach der Stadt Para in Brasilien, ist die reinste und geschätzteste Sorte, sie wird nach der unten angegebenen Methode aus dem Milchsaft gewonnen und verschieden geformt in den Handel gebracht, so als Flaschen, als runde, etwa tellergrosse Scheiben, in quadratischen Tafeln von 60 Centim. Seitenkante und 5—8 Centim. Dicke, sogen. Speckgummi.

Ein wesentliches Erkennungsmittel für diese Sorte besteht darin, dass man auf dem Querschnitt deutliche, etwa 0·5 Millim. dicke, weisse bis dunkelgraue Schichten, welche durch scharfe, schwärzliche Rauchstreifen von einander getrennt sind, unterscheiden kann; je feiner und gleichmässiger die Schichten, desto werthvoller die Sorte. — Secunda-Para hat 1—2 Centim. dicke, blasige, zum Theil coagulirte und dick aufgetragene Schichten.

2. Westindischer Kautschuk wird in den Staaten von Central-Amerika theils nach der unter 3. und 4. genannten Methode durch Coagulation des Milchsaftes gewonnen und liefert, namentlich wenn die Coagulation unter Zusatz von Salzen oder Extracten geschah, ein ziemlich geringwerthiges, wasserreiches Material — theils wird, wie unter 5. beschrieben, der Kautschuk als Rahm abgeschieden und liefert so ein geschätztes Produkt. Die durch Coagulation gewonnenen Sorten werden meist sehr rasch über Rauchfeuer getrocknet, erhalten dadurch eine sehr dunkele Farbe und sind nicht selten verbrannt, wodurch sie oberflächlich eine klebrig-schmierige Beschaffenheit annehmen oder, wie man sagt, harzig werden. Sie kommen in grossen bis 50 Kgrm. schweren Blöcken, die durch Zusammenpressen von einzelnen Platten erzeugt werden, in den Handel.

Die besseren Sorten haben ein sehr dunkles, speckartiges Aussehen. Je schwammiger sie sind, desto geringwerthiger sind sie auch, und so ist der Guatemala-Kautschuk, welcher diese Eigenschaft in hohem Maasse zeigt, die wenigst gechätzte Sorte. Vereinzelt wird in Central-Amerika auch nach Methode 2. gearbeitet, der Milchsaft also in Gruben abfiltrirt. Der resultirende Kautschuk ist stark wasserhaltig mit Erde und Holzstückchen verunreinigt und minderwerthig.

3. Carthagena-Kautschuk kommt wie der westindische Kautschuk in grossen Blöcken in den Handel und zeigt in seinem Handelswerthe etwa die gleichen Schwankungen wie jener.

4. Cerea-Kautschuk hat seinen Namen nach der Provinz Cerea in Brasilien, die im Handel befindlichen Cerea-Scraps sind Kautschuk-Knollen, welche direkt unter der Wunde der Bäume an der Rinde festgetrocknet sind. Diese Brocken werden ihrer kopfartigen Form wegen auch wohl Negrohead, Negerköpfe, genannt.

b) Ostindischer Kautschuk.

Wird nach Methode 2, 3, 4, und 5 erhalten und hat je nachdem die für

die so gewonnenen Sorten schon oben skizzirten Eigenschaften. Die wichtigsten Handelssorten sind Bombay- und Calcutta-Kautschuk. Zum Theil wird der Saft in Indien, wie unter 6. erwähnt, einfach eintrocknen gelassen und liefert so ein werthvolleres Produkt. Im Allgemeinen soll der amerikanische, namentlich der Paragummi, grössere Elasticität und Festigkeit besitzen als die ostindischen Sorten.

c) Afrikanischer und Madagaskar-Kautschuk.

Angola-, Benguela-, Congo-, Gabun-, Nuvetas- und sogen. Käsekautschuk sowie Madagaskar-Kautschuk, welcher in Güte und Preis dem Para-Kautschuk gleich steht. Die übrigen Sorten wurden früher häufig nicht mit der nöthigen Sorgfalt behandelt und waren in Folge dessen schlecht. Jetzt gewinnt man durch Eintrocknenlassen des Saftes in flachen Gefässen den Gabun-, Nuvetas- und Käsegummi, welche geschätzte Sorten sind. Gabungummi ist von dunkler Farbe, Käsegummi hellgelb wie Schweizerkäse mit vereinzelten blasigen Hohlräumen. Gabun-Kautschuk soll einen weissen, bei der Gewinnung nicht abscheidbaren Saft enthalten, welcher die Eigenschaften des Produktes allmählich bedeutend verändert. — Bemerkenswerth (16) ist noch, dass die in Afrika heimischen Apocyneen, nämlich *Vehea*- und *Landolphia*-Arten, einen Saft von solcher Concentration haben, dass derselbe schon auf dem Arme des Sammlers erstarrt und dann in Form eines Ringes herabgenommen und zu Kugeln (sogen. Negerköpfen) aufgerollt wird. Der noch sehr dehnbare, weiche Kautschuk wird häufig, z. B. in Mozambique, Madagaskar zu Kugeln bis 20 Centim. Durchmesser aufgewickelt, welche aufs Schönste den entsprechenden Bau zeigen. Die sogen. Mozambique-Spindeln werden durch Aufwickeln von Rohkautschukfäden auf etwa 10 Centim. lange Lianenstückchen erhalten; sie sind etwa fingerdick und -lang. Diese Sorten haben die Vorzüge der Härte, Wasserarmuth und lichten Färbung; sie werden je nach ihrer Reinheit sehr verschieden hoch geschätzt.

Ausser den hier für die Kautschuk-Produktion namhaft gemachten Distrikten wird noch an vielen andern Orten, z. B. in Australien, von *Ficus rubinosa* und *Ficus macrophilla*, Rohgummi in beschränktem Maasse gewonnen, ohne dass derselbe jedoch im Handel eine Rolle spielt.

Der Versuch, den Kautschuk in Form des aus den Bäumen fliessenden Milchsaftes in den Handel zu bringen, hat bislang zu keinem befriedigenden Resultate geführt, einmal ist es aus den Gewinnungsorten des Saftes zu schwierig, denselben gehörig zu conserviren, ferner sind aber auch die Transportkosten durch die ca. 60—70% mitzuführenden Wassers zu erheblich.

Production (17). Nichts ist geeigneter, eine deutliche Vorstellung von der Entwicklung der Kautschuk-Industrie zu geben, als ein Blick auf die Ausfuhr-Tabellen für dieses Handelsprodukt. Para als der wichtigste Ausfuhrplatz für Gummi verlud in den Jahren:

1857	1670000 Kgrm.	1872	5050000 Kgrm.
1862	2475000 „	1877	7670000 „
1867	4300000 „	1882	10200000 „

Im Jahre 1882 wurden ausgeführt

aus Central-Amerika	3000000 Kgrm.
„ Para (s. oben)	10200000 „
„ Assam, Java etc.	2000000 „
„ Mozambique	1000000 „
„ Borneo	600000 „
„ Madagaskar	250000 „
von der Westküste Afrikas	2500000 „
zusammen	19550000 Kgrm.

im Werthe von rund 140000000 Mark.

Kautschuk- und Guttapercha-Ein- und Ausfuhr des deutschen Zollgebietes für die Jahre:

	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1881	1936700 Kgrm.	128600 Kgrm.	1884	2669500 Kgrm.	217800 Kgrm.
1882	1998500 „	149500 „	1885	2356200 „	135800 „
1883	1998800 „	132000 „	1886	2155109 „	178700 „

Reinigung des Rohkautschuks. Der Rohkautschuk des Handels enthält je nach der Art seiner Gewinnung gewisse Verunreinigungen, auf welche schon oben hingewiesen wurde. Theils ist es der beim Trocknen über Rauch anhaftende Russ, theils bei coagulirtem Gummi Wasser (im Speckgummi 18—26%) und eingeschlossener Saft, ferner bei direkt eingetrockneter Waare alle im Milchsaft vorhandenen Salze, unorganische Bestandtheile und mechanische Verunreinigungen, endlich bei dem in Gruben gesammelten Produkt sind es Steinchen, Holztheile, Wasser etc., welche in die Rohwaare eingebettet zind. Alle Rohkautschuksorten enthalten ferner Fett, ätherische Oele, Farbstoffe, einige auch noch Albumin; nach Cloëz und Girard (18) auch noch schwefel- und chlorhaltige Körper, die bei der trocknen Destillation mit übergehen.

M. A. Miller untersuchte Parakautschuk in rohem und in verarbeitetem Zustande und fand:

Parakautschuk	nicht verarbeitet	verarbeitet
Kautschuk	96·60%	96·64%
Harz	1·80%	2·06%
Wasser	1·30%	0·82%
Asche	0·30%	0·48%

Die Elementarzusammensetzung dieser beiden Muster war nach Abzug von Asche und Wasser:

C	85·82%	85·53%
H	11·11%	12·06%
O	3·07%	2·41%

Adriani bestimmte die Asche von rohem und von mit Chloroform gereinigtem Speckgummi und fand in rohem = 0·487% im gereinigten = 0·333%.

Die Asche bestand aus Kalk, Eisenoxyd, Spuren Kali und Magnesia, Kohlensäure und Spuren Kieselsäure.

Handelt es sich darum, zum Zwecke chemischer Untersuchungen aus dem Rohkautschuk ein reines Produkt zu erhalten, so verfährt man in folgender Weise: Faraday, der erste, welchem wir eine eingehendere Untersuchung des Kautschuks verdanken, schied denselben aus Milchsaft durch Wasserzusatz ab, schüttelte den abgehobenen Rahm wiederholt mit durch Salzsäure angesäuertem oder mit Kochsalz versetztem Wasser aus, bis dasselbe nichts mehr aufnahm und strich alsdann die rahmartige Masse auf poröse Thonstücke oder auf Fliesspapier; das Wasser wird aufgesaugt und der Kautschuk vereinigt sich zu einer weissen, schwammig porösen Masse, aus welcher durch Pressen die Feuchtigkeit entfernt werden kann.

Payen (19) bediente sich zur Reinigung der Löslichkeit des Kautschuks in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, dem 6% absoluter Alkohol zugesetzt sind. Giesst man eine solche Lösung in ihr doppeltes Volum Alkohol, so scheidet sich der Kautschuk ab, durch mehrfache Wiederholung dieser Operation wird das Produkt rein erhalten.

Adriani (20) entfernt durch auf einander folgende Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether die im Rohkautschuk enthaltenen löslichen Verunreinigungen, löst dann in Chloroform und fällt mit absolutem Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften (1): Der Kautschuk ist

im reinen Zustande weiss und durchscheinend, die braune bis schwarze Farbe der Handelswaare ist theils durch einen Gehalt an Russ bedingt, theilweise nach ARCHER verursacht durch die Einwirkung des Lichtes. Das helle Aussehen gewisser Handelssorten, z. B. des Speckgummis, ist durch deren Wassergehalt, welcher für jene Sorte 18—26% beträgt, veranlasst, wie noch später erörtert werden wird.

Der Geruch des Kautschuks ist ein ihm eigenthümlicher, nicht wohl vergleichbarer, ein Geschmack haftet ihm nicht an.

Das spec. Gew. schwankt nach URE zwischen 0·919—0·948. — FARADAY fand 0·92. — ADRIANI giebt an für Speckgummi 0·96, für Flaschengummi 0·94. Unelastisch gemachter Kautschuk hat nach URE 0·926—0·944.

Elasticität und Dehnbarkeit. Die für die technische Verwendung wichtigste Eigenschaft des Kautschuks ist seine Elasticität. E. VILLARI (21) bestimmte den Elasticitäts-Coefficienten an 2—9 Millim. dicken Fäden und fand, dass Kautschuk, abweichend von allen andern Körpern, drei Elasticitätscoefficienten hat, die jedoch in absoluten Zahlen nicht wohl ausdrückbar sind, weil sie für Fäden aus gleicher Handelswaare und gleicher Herstellung nicht unbeträchtlich schwanken. Der erste, grosse, gleichsam constante Coefficient, der bisweilen = 13—14 ist, hält an, bis der Kautschuk das Doppelte seiner ursprünglichen Länge erreicht hat, der zweite, mittlere Coefficient nimmt bei zunehmender Ausdehnung rasch ab, ist also variabel, er hält an, bis die 4fache Länge des ursprünglichen Fadens erreicht ist, der dritte, kleine Elasticitäts-Coefficient ist wieder ziemlich constant und ergab manchmal kurz vor dem Abreissen des Fadens 0·0034; er tritt ein über die 4fache Längsausdehnung hinaus. Der grosse Elasticitäts-Coefficient ist für dünne Fäden grösser als für dicke. —

Man kann bei Zimmertemperatur einen Kautschukstreifen lang ausziehen, wobei seine Transparenz verschwindet und einer perlgrauen, trüben, undurchsichtigen Färbung weicht. GERARD (22) beobachtete, dass ein auf das 6fache seiner ursprünglichen Länge ausgedehnter Kautschukfaden nach der Erwärmung auf 100° C. auf das 16625fache der ursprünglichen Länge ausdehnbar war. —

Wird ein stark ausgedehnter Kautschukstreifen rasch abgekühlt, so zieht er sich, wenn der Zug aufhört, nicht mehr zusammen, er hat seine Elasticität verloren, man kann ihm jedoch diese Eigenschaft durch Erwärmung auf 35—40° C. wieder ertheilen.

Bei zunehmender Temperatur nimmt, wie wir aus GERARD's Versuchen wissen, die Dehnbarkeit zwar sehr zu, die Elasticität jedoch rasch ab. — Wenige Grade unter 0° ist Kautschuk fest, hart, unelastisch, aber nicht brüchig, durch Erwärmen wird er wieder elastisch. Ebenso kann ihm durch starkes Zusammenpressen oder eine rasch bewirkte, mehrere Wochen andauernde Ausdehnung auf die 8—10fache Länge die Elasticität genommen werden, er kann dann wochenlang bei einer Temperatur zwischen 26 und 66° erhalten werden, ohne seine normale Beschaffenheit wieder zu erlangen; derartig unelastischer Kautschuk fühlt sich metallisch kalt an.

JOULE (23), GOVI (24) und PIERRE (25) fanden, dass Kautschuk bei der Ausdehnung sich erwärmt, bei der Zusammenziehung dagegen abkühlt. BROCKEDON konnte durch wiederholte rasche Ausdehnung eines Kautschukfadens die Temperatur von 30 Grm. Wasser in 15 Minuten um 2° erhöhen. — E. VILLARI (26) stellte fest, dass die Temperaturzunahme beim Ausdehnen im absoluten Werthe grösser ist als die Abkühlung bei der Zusammenziehung, was mit der Beob-

achtung im Einklange steht, dass Kautschuk durch ein bestimmtes Gewicht mehr verlängert wird, als er sich nach Wegnahme des Gewichtes zusammenzieht.

Eine Anomalie zeigt Kautschuk endlich darin, dass er bei starker Belastung durch Wärmezufuhr kürzer wird, bei geringer Belastung wird er wie andere Körper ausgedehnt, es muss also eine mittlere Belastung geben, für welche durch Erwärmung weder Ausdehnung noch Zusammenziehung stattfindet (27). Der Kautschuk ist nach FARADAY Nichtleiter der Electricität, durch Reibung oder Druck wird er elektrisch (28).

Der Kautschuk zeigt sowohl beträchtliche Cohäsion wie auch grosse Adhäsion; frische, nicht mit den Fingern berührte Schnittflächen vereinigen sich vollkommen wieder, wenn man sie auf einander presst. Die Adhäsion erschwert das Zerschneiden des Kautschuks erheblich, man muss zu diesem Zwecke die Messerklingen durch Wasser feucht erhalten oder nach W. F. DONKIN (29) mit Lösungen von Aetzalkalien benetzen. Die Cohäsion und Adhäsion nehmen in der Kälte ab, in der Wärme zu.

Porosität (30): Der Kautschuk ist völlig structurlos, unter dem Mikroskop zeigen manche Sorten in dünner Schicht Poren und netzartig verschlungene Kanäle, andere selbst bei 1000facher Vergrösserung nicht (31). Zwischen den NICOL'schen Prismen erscheint Kautschuk mit Polarisationsfarben.

Die Porosität ist Ursache einiger anderer Eigenschaften des Kautschuks. GOVI suchte zunächst die Zusammenziehung ausgedehnten Kautschuks durch Erwärmung mit der Porosität in Zusammenhang zu bringen, wurde aber von N. HESEHUS (32) durch Versuche widerlegt.

Eine thatsächliche Folge der Porosität ist dagegen die Diffusion der Gase durch dünne Kautschukwände. GRAHAM (33) fand die Diffusionsgeschwindigkeiten bezogen auf Stickstoff = 1, für Kohlenoxyd = 1·11, Luft = 1·149, Aethylen = 2·148, Sauerstoff = 2·556, Wasserstoff = 5·500, Kohlensäure = 13·585.

Undurchdringlich wird Kautschuk fast vollständig durch 2stündiges Digeriren in heissem Leinöl (34), vollständig dagegen durch einen Ueberzug von in Theer gelöstem Asphalt.

Die Porosität veranlasst ferner das Absorptionsvermögen des Kautschuks für gewisse Gase. Kautschuk wird in dünner Schicht der Luft und dem Licht ausgesetzt, namentlich bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser (35), durch Sauerstoff-Aufnahme hart und spröde. ADRIANI (36) untersuchte einen solchen Kantschuk und fand C = 78·3 %, H = 10·3 %, O = 11·4 %. — SPILLER (37) fand in einer 6 Jahre der Luft ausgesetzten Kautschukschicht C = 64·0 %, H = 8·5 %, O = 27·5 %. Leicht absorbirt werden ferner noch Aethylen und Benzol, wodurch die von ZULKOWSKY (38) gemachte Beobachtung erklärt wird, dass Leuchtgas durch einen 4·26 Meter langen Kautschukschlauch geleitet von 11·2—13·2 Normalkerzen Leuchtkraft auf 7·5—10·7 Kerzen herabsank. Gleichzeitig beobachtete er an Kautschuk, welcher 51 Stunden in einer Atmosphäre von Leuchtgas lag, eine Gewichtszunahme um 8·64 %.

Verhalten gegen Alkohol und Wasser (30). Lässt man eine dünne Platte von Kautschuk an feuchter Luft oder unter Wasser liegen, so quillt sie auf, indem sich die Poren mit Wasser füllen, wobei das Gewicht um 18·7—26·4 % das Volumen um 15—16 % zunimmt, und die Farbe trüb weisslich wird.

Absoluter Alkohol wirkt namentlich in der Kochhitze noch stärker schwellend, die Gewichtszunahme beträgt 18·4 %, die Volumzunahme 9·4 %. — Gleichzeitig löst der Alkohol etwa 2 % einer fetten, fahlgelben, schmelzbaren Substanz und

der Kautschuk verliert dadurch an Zähigkeit, wird dagegen durchscheinender und klebriger.

Die in die Poren eingedrungenen Flüssigkeiten können nur sehr schwierig wieder aus dem Kautschuk verjagt werden, weil die zuerst austrocknenden Poren der Oberfläche sich hierbei zusammenziehen und weiteres Austrocknen erschweren. Man muss in Folge dessen das Material zum Zwecke völligen Austrocknens zuvor fein schnitzeln.

Verhalten gegen Lösungsmittel. Soll Kautschuk in Lösung gebracht werden, so ist es ein Erforderniss, zunächst diesen selbst sowie die betreffenden Lösungsmittel absolut vom Wasser zu befreien. GIDLEY und CHRISTOPHER (39) schlagen vor, den zu lösenden Kautschuk zunächst mit Sodalösung kochend zu reinigen; JOHNSON (40) empfiehlt zum gleichen Zwecke Natronlauge, dann auszuwaschen und gut zu trocknen.

Als Lösungsmittel dienen: Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aether, Terpentinöl (ADRIANI), das bei der trocknen Destillation von Kautschuk erhältliche Kautschuköl, Gemische von Schwefelkohlenstoff + 6—8 % Alkohol (41), geschmolzenes Naphtalin (42); schwere Steinkohlentheeröle, welche ca. 5 %, desgleichen leichte, welche bis zu 30 % ihres Gewichtes an Kautschuk aufnehmen. — In Fetten sowie in flüchtigen und fetten Oelen quillt er auf und löst sich später, so z. B. in Lavendelöl, verliert dabei aber seine Elasticität, die er selbst nach dem Trocknen nicht wieder erhält. Wasser und Alkohol lösen den Kautschuk weder in der Kälte noch in der Kochhitze, ersteres löst beim Kochen Spuren eines Harzes, letzterer wie schon erwähnt ca. 2 % eines gelblichen Fettes. — Wird Kautschuk in dünner Schicht dem Licht ausgesetzt, so wird er löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Benzol und Terpentinöl.

Durch Alkohol kann Kautschuk aus seinen Lösungen in Benzol, Aether oder Schwefelkohlenstoff ausgefällt werden.

Löslichkeits-Verhältnisse des Kautschuks nach T. F. HANAUSEK (43):

100 Thle. lösen:	Cerea	Negrohead	Sierra Leone
Aether	2·6	3·6	4·5
Terpentinöl	4·5	5·0	4·6
Chloroform	3·0	3·7	3·0
Petroleum-Benzin	1·5	4·5	4·0
Steinkohlen-Benzin	4·4	5·0	4·7
Schwefelkohlenstoff	0·4	—	—

HEEREN (44) stellte die Löslichkeit folgender Kautschuksorten in Benzol fest. Es lösten sich in 100 Thln. Benzol:

Guayakil-Kautschuk	25 Thle.
Para-Kautschuk	20 „
Chartagena-Kautschuk	18 „
Borneo-Kautschuk	15 „
Afrika- „	14·5 „
Cerea- „	13·6 „
Mozambique-Kautschuk	13·0 „
Madagaskar- „	6·0 „

Alle diese Lösungsmittel quellen den Kautschuk zunächst stark auf und lösen dann einen Theil, während ein anderer, je nach der Kautschuksorte und der Natur des verwendeten Lösungsmitttels zwischen 30—70 % vom ursprünglichen Kautschukgewicht schwankender Theil, selbst nach mehrfacher Extraction, unge-

löst zurückbleibt. — Das Ungelöste ist zähe, wenig klebend, weich und wenig elastisch, gefärbt und von netzartiger Struktur. Die Fäden dieses Netzes schwellen beim Absorbiren von Flüssigkeiten an und schrumpfen nach deren Verdunsten wieder zusammen. Das Gelöste erweist sich nach Verflüchtigung des Lösungsmittels als eine wenig zähe und wenig elastische Masse. Man hat es demnach wohl mit zwei im Kautschuk vereinigten Isomeren zu thun.

Seiner chemischen Natur nach ist der Kautschuk ein Kohlenwasserstoff von folgender, der einfachsten empirischen Formel C_8H_{14} entsprechenden Zusammensetzung:

	FARADAY	C. G. WILLIAMS a	C. G. WILLIAMS b	ADRIANI (20)	Berechnet für C_4H_7
C	87·2	86·9	87·3	87·91	87·27
H	12·8	12·4	12·1	11·94	12·72
	100·0	99·3	99·4	99·85	99·99

Die ADRIANI'sche Analyse stimmt besser auf die Formel $C_{10}H_{16}$ (20).

Das Verhalten des Kautschuks gegen chemische Agentien ist im Allgemeinen ein recht indifferentes. Verdünnte Säuren und concentrirte kaustische Alkalien verändern denselben kaum, ebenso greift concentrirte Salzsäure und Salzsäuregas nur langsam an. Chlor macht ihn dagegen hart und brüchig, eine Eigenschaft, die HURZIG (45) benützt, um Kautschuk hart herzustellen. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Kautschuk unter Entwicklung von schwefliger Säure; Salpetersäure färbt ihn erst gelb und zersetzt ihn dann unter Entwicklung von Stickstoff, Kohlensäure, Blausäure, Oxalsäure und Abscheidung eines fettartigen Körpers, der sich bei anhaltendem Kochen in Camphresinsäure umsetzt (46). Salpetrige Säure zerstört ihn schnell; mit Ammoniak längere Zeit digerirt, wird Kautsckuk in eine emulsionsartige Flüssigkeit, welche beim Verdunsten reinen Kautschuk hinterlässt, verwandelt (47). Erhitzt man Kautschuk mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280°, so entstehen nach BERTHELOT (48) zähe, über 350° unzersetzt destillirende Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}. Der Sauerstoff der Luft greift den Kautschuk an und macht ihn hart und brüchig, man bewahrt deshalb aus diesem Material gefertigte Gegenstände am besten unter Wasser und vor Licht geschützt auf. Sehr energisch zerstörend wirkt Ozon auf Kautschuk ein.

Schwefel wird in geschmolzenem Zustande in wechselnden Mengen vom Kautschuk aufgenommen und ertheilt dabei letzterem vollkommen neue Eigenschaften, wovon weiter unten die Rede ist.

Trockene Destillation. Beim Erhitzen auf 120° C. schmilzt der Kautschuk zu einer theerigen, schmierigen Masse, gegen 200° beginnt er Dämpfe abzugeben, und es entweichen nun aus rohem Handelsprodukte zunächst Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, Salzsäure und ammoniakhaltiges Wasser; bei weiterem Erhitzen destillirt eine ölartige Flüssigkeit, das sogen. Kautschuköl, und es hinterbleibt endlich in der Retorte ein kohliger, aschenarmer Rückstand. Beim Zutritt der Luft verbrennt der Kautschuk, auf etwa 360° C. erhitzt, mit stark leuchtender, russender Flamme. Das zwischen 33° bis über 250° siedende Kautschuköl wurde von GREGORY (49), DALTON (50), HIMLY (51), BOUCHARDAT (52) und WILLIAMS (53) untersucht und hauptsächlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehend gefunden. Die Angaben über diese Kohlenwasserstoffe sind sehr verschieden.

BOUCHARDAT fand in durch Kältemischung condensirten Destillationsprodukten

des Kautschuköls Butylen, C_4H_8, ferner ein bei 14° siedendes, durch starke Abkühlung krystallisirendes Produkt, welchem er die Formel C_4H_6 giebt und das er »Kautschen« nennt, endlich gewann er aus dem leichtesten Theile noch eine bei 33—47° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·655, das »Eupion«, für welches REICHENBACH die Formel C_6H_{10} aufstellt. Aus den höchst siedenden Theilen gewann er noch das »Heveen«, ein bei 315° siedendes, durch Abkühlung nicht erstarrendes Oel von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$.

HIMLY (54) gewann aus der zwischen 165—182° und zwar bei 179° ziemlich constant siedenden Fraction des Kautschuköls, das wahrscheinlich mit dem BOUCHARDAT'schen Eupion identische »Faradayin«.

Aus den zwischen 140—200° siedenden Bestandtheilen schied HIMLY nach zuvoriger Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure durch fractionirte Destillation ein zwischen 166—170° übergehendes Produkt ab, welches nach Behandlung mit alkoholischer Lösung von Salzsäuregas ein bei 171° C. siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, das »Kautschin«, ergab. Spec. Gew. = 0·842, Dampfdichte = 0·469.

C. G. WILLIAMS (55) stellte durch fractionirte Destillation über Soda aus dem rohen Kautschuköl einen Kohlenwasserstoff C_5H_8, Siedep. 37°, spec. Gew. = 0·6823, Dampfdichte = 2·44, das »Isopren«, dar.

BOUCHARDAT (56), welcher die Eigenschaften des Isoprens näher studirte, kam auf Grund seiner Beobachtungen zu der Ansicht, dass sowohl Kautschuk, wie die Produkte seiner trocknen Destillation Polymere des Isoprens sind.

Es gelang ihm durch Condensation des Isoprens mit concentrirter Salzsäure einen Körper zu erhalten, der in Elasticität, Zähigkeit, Löslichkeit und sonstigem Verhalten dem Kautschuk völlig glich, ja sogar die gleichen Produkte der trocknen Destillation ergab wie dieser.

AIMÉ GIRARD (57) erhielt durch Extraction der betreffenden Kautschuksorten mit Alkohol aus dem Gabon-Kautschuk Dambonit, d. i. Dambose-Dimethyläther, $C_6H_{10}O(CH_3)_2$; aus Borneokautschuk von *Urceola elastica* Bornesit d. i. Dambose-Monomethyläther und endlich aus Madagaskar-Kautschuk Matezit d. i. der Monomethyläther der Matezodambose, $C_9H_{18}O_9$.

Mit Jodwasserstoffsäure behandelt, liefern diese Körper die entsprechenden, nicht gährungsfähigen Zuckerarten.

Die Guttapercha ist wie der Kautschuk ein in den Milchsäften gewisser Pflanzen vorkommender Körper. — Derselbe wurde zuerst im Jahre 1842 von Dr. MONTGOMERY der indischen Compagnie vorgelegt. BLOSSOM (1) weist nach, dass dieses Produkt bei den Chinesen bereits seit lange bekannt war. — 1844 wurden auf Veranlassung MONTGOMERY's die ersten 100 Kilo Guttapercha von Singapore nach Europa gebracht und im Jahre 1883 betrug die Einfuhr schon 1500000 Kilo. — Da die hauptsächlichste Verwendungsart der Guttapercha das Isoliren der Leitungsdrähte unterseeischer Kabel ist, so richtet sich Preis und Consum fast ausschliesslich nach dem Stande neuer Kabelprojekte.

Der die Guttapercha liefernde Baum wurde zuerst 1847 von W. J. HOOKER als die zu den Sapotaceen gehörende *Isonandra Gutta* beschrieben, es ist ein in den malayischen Wäldern und auf den Inseln des östlichen Archipels heimischer Baum von 15—20 Meter Höhe und 1—2 Meter Stammdurchmesser. Ausser dieser liefern noch andere *Gutta*-Arten sowie mehrere andere zu den Sapotaceen zählende Bäume gegenwärtig Guttapercha, so die folgenden:

Chrysophyllum und *Lucuma* in Brasilien — *Achras sapota* in Süd-Amerika, auf Java unter dem Namen *Samo Manilla* cultivirt — *Achras australis* auf Queensland — mehrere *Mimusops* von

Java, Guyana, Brasilien, Ceylon, Gabon etc., *Imbricaria coriacea* auf Maurice und Madagaskar, sowie nach E. HECKEL und F. SCHLAGDENHAUFFEN (59) die am oberen Senegal und am Nil ganze Wälder bildende *Butyrospermum* oder *Bassia Parkii*.

Der Milchsaft circulirt in diesen Bäumen zwischen Rinde und Holzschicht und wird durch Anschneiden der Bäume gewonnen. — Der herausquellende Milchsaft gleicht dem der Kautschukpflanzen, nur setzt sich auf ihm die Guttapercha viel rascher ab als dort der Kautschuk. — Entweder dampft man den Milchsaft direkt ein oder man ballt den schwammartig abgeschiedenen Rahm durch Kneten mit den Händen zusammen und vereinigt jeweils mehrere solcher Klumpen vor dem Erhärten zu einem grösseren Ballen.

Die rohe Guttapercha ist je nach der auf ihre Gewinnung verwendeten Sorgfalt röthlich grauweiss bis braun gefärbt und mit Sand, Holz- und Rindenstückchen etc. verunreinigt. — Selten kommt im Handel eine Waare vor, welche aus einer Guttaperchasorte besteht, meistens hat man es mit einem Gemisch der Produkte verschiedener Pflanzenarten zu thun, was die Werthschätzung dieses Artikels sehr erschwert. Die bekanntesten Handelssorten sind ausser Guttapercha oder rother, gemeiner Gutta die Jungfern-Gutta, Gutta-Virgin (der ohne weiteres eingetrocknete Saft des Baumes), die *Gutta-szun* und *Gutta puette*, beides weisse Sorten, und *Gutta puteh*, welche bisweilen ganz ungemischt gehandelt wird.

Das specifische Gewicht der Guttepercha wird verschieden angegeben; ADRIANI fand 0·999 (60), SOUBEIRAN 0·979. PAYEN (61) vermuthet, dass die Unsicherheit der Bestimmung eine Folge der Porosität des Materials sei und er vermuthet, dass in Wahrheit das spec. Gew. grösser als 1·0 ist. Eine weitere Folge der Porosität ist die von FR. HICK (62) gemachte Beobachtung, dass Guttapercha momentanen Stössen gegenüber elastisch ist, ruhigem Druck gegenüber sich aber plastisch verhält, indem die in den Poren enthaltene Luft hierbei herausgepresst wird.

Aus einer Schwefelkohlenstoff oder Chloroformlösung erhält man die Guttapercha beim Verdunsten in reinem Zustande. —

Die Guttapercha ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich harte, zähe, elastische, dehnbare Masse. Im Gegensatz zum Kautschuk kann jedoch ein Guttaperchastreifen nur in seiner Längsrichtung gedehnt werden, während er bei einem Zug in die Breite reisst. Mit zunehmender Wärme wird sie weicher, gegen 60° kann man sie beliebig ausziehen, pressen und formen. Bei 100° wird sie klebrig. Setzt man sie längere Zeit einer Temperatur von ca. 150° aus, so wird sie nach SOUBERAIN durchscheinend, dunkelgrau. Entzündet, brennt sie wie Kautschuk. Im kochenden Wasser quillt die Guttapercha auf, indem sie etwa 5—6 % an Gewicht zunimmt. Das aufgesaugte Wasser verliert sie bei 150° ohne sich zu verändern. —

Im Polarisationsmikroscop zeigt die Guttapercha Farbenerscheinungen.

Die reine Guttapercha ist wie der Kautschuk ein Kohlenwasserstoff, für den SOUBERAIN (63) die Formel C_6H_{10}, entsprechend der Zusammensetzung C = 87·8 %, H = 12·2, aufstellte.

An der Luft und dem Licht bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 25—30°, wird die Guttapercha unter Gewichtszunahme brüchig und zerreiblich. Während sie in reinem Zustande ein schlechter Elektricitätsleiter ist und beim Reiben negativ elektrisch wird, leitet die so veränderte Guttapercha die Elektricität leicht und wird beim Reiben positiv (64) elektrisch. — W. A. MÜLLER (65) und A. W. HOFMANN (66) halten die Veränderung für eine Oxydationswirkung. — Ersterer fand in einer oxydirten Probe: C = 76·15 %, H = 11·16 %, O = 12·69 %.

Ziemlich vollständig lässt sich Guttapercha unter Wasser conserviren. —

Die käufliche Guttapercha hat durchweg etwas unter dem Einfluss der Luft gelitten. MÜLLER (65) fand sie wie folgt zusammengesetzt:

Reine Guttapercha	79·70 %
Weiches Harz	15·10 %
Vegetabilische Faser	2·18 %
Feuchtigkeit	2·50 %
Asche	0·52 %

ARPPE (67) untersuchte die Natur der Harze der Guttapercha.

Kocht man nach PAYEN (68) gereinigte Guttapercha mit Alkohol mehrfach aus, so bleiben 78—82 % Gutta ungelöst zurück. In Lösung gehen zwei Körper, von denen der eine, »Fluavil«, beim Erkalten des Alkohols gelöst bleibt, ca. 4—6 %, während ein anderer, das »Alban«, ca. 14—16 %, als ein weisses, krystallinisches Pulver ausfällt.

Das Fluavil wird nach Verjagung des Alkohols als ein gelblich durchscheinendes Harz vom spec. Gew. = 1. Schmp. 100—110° erhalten, löslich in Aether, Alkohol, Terpentinöl, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

OUDEMANS (69) hält Fluavil und Alban für Oxydationsprodukte der Guttapercha.

Die »Gutta« endlich ist ein fester, weisslich gelber, zäher, dehnbarer aber unelastischer Körper. Er geht beim Erhitzen durch alle Weichheitsstadien, bis er sich bei 130° verflüssigt, bald darauf siedet, wobei ein Oel und gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

OUDEMANS (69) analysirte die drei Componenten der Guttapercha und fand:

	Gutta	Fluavil	Alban
C	88·0	83·33	78·9
H	11·0	11·11	10·4
O	0·0	5·55	10·7
Formel:	C_8H_5 oder $C_{20}H_{32}$	$C_{20}H_{32}O$	$C_{20}H_{32}O_2$

Guttapercha löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Kautschuk- und Guttaperchaöl, Benzin; leichter in Steinkohlentheeröl, Terpentinöl — Alkohol wie auch Aether lösen nur einen Theil (70) — alkoholhaltiger Aether löst Guttapercha gar nicht (67). Concentrirte Alkalien, verdünnte Säuren und concentrirte, sauerstofffreie Säuren greifen Guttapercha kaum an, beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Camphresinsäure. — Mit kalter, anhydridhaltiger Schwefelsäure quillt Guttapercha zu einer schleimigen Masse auf, während sie beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt wird.

Durch Vulkanisiren, d. h. Behandlung mit Schwefel, wird die Guttapercha widerstandsfähiger gegen Luft und Licht.

Fossiler Kautschuk. Zwischen dem Thonschiefer des Erdöl-Bergwerks Helena bei Ropa fand ARNUFF NAMRATIL (71) dünne Lamellen eines Körpers, der nach Befreiung vom Petroleum alle charakteristischen Eigenschaften des Kautschuks aufwies, er nannte den Körper nach seiner Fundstelle »Helenit«.

Coorongil oder australischer Kautschuk kommt aus Coorong als ein dem Kautschuk sehr ähnlicher und zum Verfälschen gebrauchter Körper in den Handel, bis jetzt steht nicht fest, ob er vegetabilischen oder mineralischen Ursprungs ist. — Er findet sich in mässig dicken Schichten im Sande, zeigt unter dem Mikroskop Körner- und Zellenstruktur und hat das spec. Gew. 0·982—0·990. — Bei der trocknen Destillation liefert er 82 % flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Balata ist ein in neuerer Zeit an Bedeutung mehr und mehr gewinnender Körper, der in seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Kautschuk und Guttapercha steht. Die Balata ist

plastischer und leichter knetbar als Kautschuk, andererseits elastischer als Guttapercha. Sie wird aus dem Milchsaft von *Sapota Mülleri*, einem zu den Sapotaceen zählenden, auf Guyana heimischen Baume gewonnen und stellt im Handel röthlich weisse oder braunröthliche Klumpen dar. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie hornartig, gegen 50° weich und formbar.

Das aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnene reine Produkt hat nach SPERLICH (72) die Zusammensetzung der Gutta, nämlich C = 88·5 ⅔, H = 11·3 ⅔. — Die Balata ist so gut wie unempfindlich gegen Licht und Luft (59); mit Schwefel ist sie vulkanisirbar.

Ausser Kautschuk, Guttapercha und Balata kamen im Laufe der Zeit noch eine ganze Reihe aus Pflanzensäften gewinnbarer Produkte mit ähnlichen oder gleichen Eigenschaften wie die genannten in den Handel, ohne Bedeutung zu gewinnen.

Ersatz für Kautschuk zu finden ist schon lange das Bemühen vieler Chemiker, es sind darauf mehrere Preise ausgeschrieben, ohne dass das Problem bislang befriedigend gelöst ist.

SACHS und JONAS stellten 1848 den sogen. Oelkautschuk durch Erhitzen von Leinöl auf hohe Temperatur und nachherigem Kochen mit Salpetersäure dar. Das Produkt ist in den Lösungsmitteln des Kautschuks, ausserdem in kaustischen Alkalien löslich. In der Kälte ist es elastisch, von kautschukähnlicher Beschaffenheit, gegen 50° wird es weich und knetbar. —

NICKLES und ROCHLEDER erhielten durch Behandlung fetter Oele bei 25—30° mit Schwefelchlorür einen dem vulkanisirten Kautschuk sehr ähnlichen Körper.

Die Technik der Kautschuk- und Guttapercha-Verarbeitung.

Der Rohkautschuk des Handels enthält, wie oben schon gesagt wurde, ausser löslichen Verunreinigungen noch mechanische Beimengungen wie Sand, Steinchen, Holz- und Rindenstückchen, Russ, Wasser u. dergl.

Ueberdies stellen die grösseren Blöcke durchaus keine in allen Schichten völlig homogene Masse dar, es ist deshalb einmal, um eine solche zu erzielen, ferner aber, um die genannten Verunreinigungen zu entfernen, zunächst eine mechanische Reinigung und Bearbeitung erforderlich. Für diesen Zweck wie überhaupt für die ganze Kautschuk-Verarbeitung war die 1836 gleichzeitig von CHAFFU und NICKELS gemachte Beobachtung, dass Kautschuk bei mässig erhöhter Temperatur durch Kneten in eine weiche, fast unelastische Masse übergeht, von grosser Bedeutung.

Die erste der auszuführenden Operationen ist das Zerschneiden der Kautschukblöcke. Ist das Rohprodukt sehr stark mit Sand oder Thon verunreinigt, so lässt man auch wohl, jedoch nur selten, eine Waschung mit Wasser vorhergehen. Das Schneiden wird entweder auf Maschinen, ähnlich den Häckselmaschinen, mit auswechselbaren Messern oder auf Schneidetrommeln bewerkstelligt. Letztere bestehen aus zwei kreisrunden Scheiben, welche auf einer etwa 20 Centim. langen, horizontalen Achse festsitzen. Die Mantelfläche der Trommel wird durch scharfe, nur wenig gegen die Mantelfläche geneigte Messer gebildet. Die Trommel wird durch ein Getriebe in sehr rasche Umdrehung versetzt und nun der Kautschuk durch ein federndes Hebelwerk gegen die Messer gedrückt. Sowohl die Messer an dieser Maschine, wie die an der oben erwähnten müssen während der Arbeit durch auffliessendes Wasser nass und kalt erhalten werden, weil sich andernfalls dieselben so stark erhitzen, dass sie am Kautschuk festkleben.

Der Kautschuk geht aus diesen Maschinen in Form dünner Späne hervor und wird nun in Holländern, wie sie in der Papierfabrikation Anwendung finden und wie sie im Artikel »Spiritusfabrikation« von uns beschrieben wurden, mit immer sich ergänzendem Wasser gewaschen. Es werden dadurch erstens Sand, Steinchen und Holzstückchen abgeschlämmt, ferner aber auch die in Wasser löslichen Stoffe, etwa 4 ⅔ vom Gewichte des Rohkautschuks weggewaschen. Das Waschwasser wird theils warm, theils kalt gehalten, warmes Wasser beschleunigt

die Reinigung beträchtlich. Ist das Material genügend gereinigt, so stellt man den Holländer ab und es sammeln sich alsdann die Kautschukstückchen, da sie leichter als Wasser sind, auf der Oberfläche desselben an, sie werden abgenommen und abtropfen gelassen, an einem warmem Orte gut getrocknet und kommen nun über eine geneigte Fläche zwischen zwei horizontale, hohle, durch Dampf geheizte Knetwalzen, welche mit ungleicher Geschwindigkeit rotiren und deren obere durch eine federnde Hebelvorrichtung dichter oder weiter gegen die untere angedrückt werden kann. Nach mehrmaligem Durchlaufen dieser Walzen sind die Kautschukspäne durch die pressende und quetschende Wirkung zu einem an manchen Stellen durchlöcherten, aber doch festen Bande von ungleicher Breite und unebenen Rändern vereinigt.

Aus diesen Bändern sollen nun endlich Kautschukstücken von durchaus gleichmässiger Beschaffenheit geformt werden. Dies geschieht durch Behandlung in den Knet- und Formmaschinen.

Die Knetmaschinen bestehen aus durch Dampf von aussen heizbaren Trögen, in welchen zwei schiefstehende, mit parallel laufenden Schraubengewinden versehene und in entgegengesetztem Sinne rotirende Walzen liegen; zwischen diesen Walzen werden nun die mehrfach zusammengelegten Kautschukbänder so lange bearbeitet, bis alle Feuchtigkeit und alle Luftblasen herausgedrückt sind, kurz eine völlig homogene Masse erhalten ist. Soll der Kautschuk vulkanisirt oder mit Beschwerungsmitteln versetzt werden, so giebt man diese z. B. Zinkoxyd, Schwerspath, Kreide bezw. den Schwefel mit in die Knetmaschine. — Stücke dieses homogenen Kautschuks bringt man endlich in gusseiserne Formen (Prismen, Würfel, Cylinder etc.) und lässt sie unter hohem hydraulischem Druck 6—10 Tage lang stehen.

Der so geformte Reinkautschuk gewinnt, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch möglichst langes Lagern sehr an Qualität, er wird zäher, elatischer und schmiegsamer, was Manche als die Folge des gründlicheren Austrocknens ansehen.

Entweder wird nun dieser Kautschuk auf mechanischem Wege direkt weiter verarbeitet oder man unterwirft ihn zunächst einer chemischen Behandlung, d. h. man vulkanisirt ihn, wodurch seine Eigenschaften tiefgehend verändert werden.

Das Vulkanisiren beruht auf der Eigenschaft des Kautschuks, Schwefel oder gewisse Verbindungen desselben bei einer nahe an 120° liegenden Temperatur aufzunehmen und bei Temperaturen über 120° chemisch zu binden. Es lassen sich zwei in ihren Eigenschaften grundverschiedene Produkte durch Vulkanisirung erzeugen, ein weiches, elastisches, schwefelärmeres, das sogen. Weichgummi und ein hornartig, sprödes, schwefelreicheres, das Hartgummi oder hornisirte Gummi.

Auf die Veränderungen, welche Kautschuk durch einen geringen Schwefelzusatz erleidet, machte zuerst Lüdersdorf in seiner Schrift: »Das Auflösen und Wiederherstellen des Federharzes zur Herstellung von luft- und wasserdichten Geweben. Berlin 1832« aufmerksam, das eigentliche Vulkanisiren wurde aber erst 1842 fast gleichzeitig von Goodyear und Hancock (der 1843 das erste Patent nahm) entdeckt.

Hancock legte nach seinem jetzt verlassenen Verfahren die geformten Gummiwaaren in geschmolzenen 116—121° heissen Schwefel, reinigte die herausgenommenen in Folge des Durchtränkens mit Schwefel um $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{10}$ schwerer gewordenen Stücke durch Abkratzen vom äusserlich anhaftenden Schwefel und vulkanisirte dann dieselben bei einer Temperatur von 140—160°. — Dieses

Verfahren liefert namentlich für dickere Schichten ein ungleichmässig durchgearbeitetes Material.

Nach dem GOODYEAR'schen Verfahren mengt man den zu vulkanisirenden Kautschuk schon in der Knetmaschine mit 10—24$\frac{0}{0}$ seines Gewichtes Schwefel (zu vollständigem Vulkanisiren wären nur ca. 6—7$\frac{0}{0}$ erforderlich) und erhitzt dann die Masse auf 130—140° C.

Da der mit Schwefel vulkanisirte Kautschuk die üble Eigenschaft hat, bei längerem Aufbewahren den nicht chemisch gebundenen Theil des Schwefels ausblühen zu lassen, wodurch die Waare ein staubiges, schimmliges Aussehen bekommt, so hat man schon lange versucht, den Schwefel durch andere Substanzen zu ersetzen.

HANCOCK empfahl das Schwefelantimon, welches dem Kautschuk die namentlich in England beliebte röthliche Farbe giebt. — MOULTON verwendete unterschwefligsaures- und Schwefelblei sowie die entsprechenden Zinkverbindungen. — HANCOCK benützte die Schwefelverbindung der alkalischen Erden zum Vulkanisiren von Guttapercha, namentlich Schwefelcalcium. — Schwefelquecksilber wirkt gleichzeitig vulkanisirend und färbend — eine Mischung von Schwefelblei und Schwefelwismuth empfahl TONNER — wichtiger als diese Methoden ist die von GIRARD angegebene, das Vulkanisiren unter Druck bei 138—140° in einer 25° B. starken Lösung der Schwefelalkalien vorzunehmen. — Die beliebteste und einfachste Methode ist jedoch die PARKES'sche, nach welcher man die Kautschukgegenstände je nach ihrer Dicke 1$\frac{1}{2}$—3 Minuten lang in eine Lösung von 2$\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelchlorür in 100 Thln. Schwefelkohlenstoff oder Petroleum taucht, bei 25° C. trocknen lässt und nun nochmals 1—1$\frac{1}{2}$ Minuten in die Lösung eintaucht. Für dickere Gegenstände (3—4 Millim.) werden schwächere Lösungen genommen und dafür die Zeit des Eintauchens verlängert.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Artikel heissen im Handel Patent-Gummiwaaren.

Das Brennen des Kautschuks. Der mit Schwefel oder Schwefelverbindungen durchsetzte Kautschuk muss zum Zwecke der Vulkanisirung auf höhere Temperatur, für Weichkautschuk 120—140°, für Hartgummi resp. hornisirten Kautschuk über 140° erhitzt werden. Die Temperatur, die Menge des Schwefels bezw. seiner Verbindungen und die Natur des Kautschuks sind bestimmend für die Güte der fertigen Waare. Bei der erhöhten Temperatur gehen Schwefel und Kautschuk eine wahre chemische Verbindung ein, denn beide Componenten sind für sich in Schwefelkohlenstoff löslich, vulkanisirter Kautschuk nicht. — Nur der kleinere Theil des verwendeten Schwefels wird chemisch gebunden, der grössere Theil bleibt mechanisch beigemengt und efflorescirt beim Lagern. Der Hartgummi ist eine schwefelreichere Verbindung als Weichgummi. In Folge des mechanisch eingeschlossenen Schwefels brennen sich manche Gummisorten nach, d. h. nicht ganz durchvulkanisirte werden bei längerem Liegen noch »gar«. — Gare Sorten von Weichgummi werden, indem sie noch mehr Schwefel binden, hart und rissig. — Diesem Uebelstande ist durch das sogen. Entschwefeln des Kautschuks abzuhelfen, was geschieht, indem man die vulkanisirten Waaren bei 90° C. 2—3 Stunden lang mit Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien behandelt. Der entschwefelte Gummi zeigt eine etwas grössere Adhäsion wie der nicht entschwefelte.

Das Vulkanisiren geschah früher und geschieht jetzt noch für die Fabrikation von Gummischuhen in gemauerten, von unten heizbaren Luftbädern. Zweck-

mässiger und leichter regulirbar ist das Vulkanisiren in Kesseln, in welchen man durch Einströmenlassen von gespanntem Dampf die gewünschte Temperatur erzeugen kann. Solche Kessel haben oft eine Länge von 15—20 Meter, um Gummischläuche in denselben vulkanisiren zu können; denn während dieser Manipulation dürfen dieselben, um eine Verformung zu verhüten, nicht gebogen oder gerollt sein, sie werden vielmehr auf gerade, eiserne Stangen von entsprechender Dicke und Länge sogen. Dorne gezogen und dann in den Kessel gebracht.

Flache Gegenstände wie Treibriemen, Platten und Fussteppiche werden zwischen zusammendrückbaren, hohlen, durch Dampf heizbaren Eisenplatten vulkanisirt.

Gummiwaaren mit Hohlräumen werden nach POPPENHUSEN zunächst in verschiedenen Formtheilen, zu deren jedem ein passender Stempel vorhanden ist, zwischen Metallfolien gepresst; die aus der Form genommenen, durch die Folien eingeschlossenen Formstücke werden entweder direkt oder nach Entfernung der innern Folie durch Aufeinanderpressen der Ränder vereinigt; die Folie wird alsdann an verschiedenen Stellen angebohrt und nun das fertig zusammengesetzte Stück in den Vulkanisirkessel gebracht.

Eigenschaften des vulkanisirten Kautschuks. Der geschwefelte Kautschuk hat für den Temperatur-Intervall von — 10 bis + 180° C. eine fast gleichbleibende Weichheit, Zähigkeit, Dehnbarkeit und Elasticität. Letztere ist für vulkanisirten Kautschuk im Allgemeinen grösser als für nicht vulkanisirten; ein Druck von 14 Kilo pro □Centim. bringt keine bleibende Formveränderung hervor. Dies geschieht erst bei Steigerung des Druckes auf 18 Kilo (73). — Ueber 180° erhitzt, schmilzt der Gummi und kann nun nicht mehr eingetrocknet werden.

Das spec. Gewicht des Paragummis nimmt beim Vulkanisiren mit reinem Schwefel ab, gegenüber dem nur mit Schwefel gemischten Gummi, das Volum dagegen nimmt zu (74). — Vulkanisirter Kautschuk entzieht dem Leuchtgas einen Theil der schweren Kohlenwasserstoffe und beeinträchtigt dadurch die Leuchtkraft desselben (75). — Die Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten ist kleiner als die des nicht vulkanisirten Kautschuks, bei 2 monatlichem Liegen in Wasser nimmt jener nur 4—4·2 % an Gewicht zu, während letzterer 18—26 % Wasser aufsaugt (76). Cohäsion und Adhäsion des vulkanisirten Kautschuks sind sehr vermindert, frische Schnittflächen haften nicht mehr aneinander; um Stücke zu vereinigen empfiehlt sich eine heisse Lösung von Guttapercha in Steinkohlentheeröl.

Längere Einwirkung von flüchtigen Oelen, Benzin und Schwefelkohlenstoff schwellt den vulkanisirten Gummi, von Terpentinöl wird er nach HEINZERLING bei genügend langer Berührung vollständig gelöst.

Schwefelkohlenstoff entzieht den unverbundenen Schwefel und löst 4—5 % vom Kautschuk. PAYEN konnte durch 2 monatliches Behandeln mit einem Gemisch von 10 Thln. Schwefelkohlenstoff und 4 Thln. absolutem Alkohol 25 % vulkanisirten Kautschuk lösen, 75 % blieben ungelöst zurück.

Hartgummi, hornisirter Kautschuk, Ebonit wurde von GOODYEAR im Jahre 1852 entdeckt, indem letzterer den Kautschuk bei höherer Temperatur, mit mehr Schwefel längere Zeit brannte. Durch Zusätze anderer Stoffe, wie Zinkweiss, Kreide, Graphit, Talkerde etc. gelingt es Produkte zu erzielen, die je nachdem in ihren Eigenschaften dem Horn, Elfenbein, Leder, Fischbein etc. gleichen und welche als Ersatz für letztere dienen können. Die Herstellung des Ebonits ist grossentheils Geschäftsgeheimniss der betreffenden Fabriken.

Wie schon angedeutet, giebt man sowohl dem Weichgummi wie auch dem Ebonit beim Vulkanisiren bisweilen Zusätze ausser dem Schwefel, theils zum Zwecke der Färbung, theils zur Vermehrung der Härte und Elasticität, endlich aber auch als Beschwerungsmittel. Solche Zusätze sind: Harze und kautschukähnliche Körper, Asphalt, Steinkohlenpech, Kreide, Gyps, Talk, Schwerspath, mineralische, vegetabilische und thierische Fette, Seifen, anorganische Metallsalze, welche färbende Eigenschaften haben, wie Kupfer-, Chrom-, Blei- und Quecksilbersalze u. a. m.

Die Qualität der Waare wird durch solche Zusätze meist nicht verbessert.

Der hornisirte Gummi ist sehr politurfähig, und deshalb geeignet, Horn und Bein zu ersetzen. Auf seiner Unempfindlichkeit gegen chemische Agentien, Säure, Salze und Alkalien — beruht seine vielfache Verwendung in der Maschinentechnik und der chemischen Industrie. — In Folge seiner beim Reiben hervortretenden, hochgradigen Electrizitätsentwicklung findet er vielfach Verwendung zur Herstellung elektrischer Apparate sowie als Isolator für Leitungsdrähte etc. — Auffallend ist sein grosses Ausdehnungsvermögen in der Wärme. Von allen Lösungsmitteln wirken nur Schwefelkohlenstoff und Steinkohlentheeröl bei längerer Berührung in geringem Grade schwellend.

Die Verarbeitung der Guttapercha ähnelt bezüglich ihrer vorbereitenden Operationen vollkommen der des Kautschuks. Das Material wird auch zunächst in Wasser eingeweicht, auf Schneidemaschinen in feine Spähne zerschnitten, und diese in warmem oder kaltem Wasser kräftig durchgearbeitet und gleichzeitig in holländerartigen Apparaten zerrissen oder zwischen Brechwalzen zerkleinert. — Andererseits hat man versucht, die Guttapercha durch Lösungsmittel oder durch Wärme aufzuweichen und nun in Cylindern mit Stempeln durch ein System immer enger gelochter, in kleinen Abständen unter einander angeordneter Siebböden hindurch zu pressen. Die Verunreinigungen bleiben auf diesen Siebböden zurück, während die erweichte Guttapercha hindurch gepresst wird. — Die auf die eine oder andere Weise gereinigte Waare wird nun in mit Dampf erhitzten Trommeln erweicht und in Knetmaschinen gleichzeitig zu einer homogenen Masse verarbeitet und vom Wasser befreit; etwaige Zusätze, wie Kreide, Schmirgel, Metalloxyde etc. werden mit in die Knetmaschine gegeben. — Die aus diesen Maschinen hervorgehende Guttapercha kann direkt zur Herstellung von Gegenständen benutzt werden.

Das Vulkanisiren macht die Guttapercha ebenfalls widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse und unempfindlicher gegen Temperaturwechsel; es geschieht ganz wie beim Kautschuk durch Zusatz von nicht unter 6 % Schwefel oder Schwefelverbindungen. Je härter die Gegenstände werden sollen, desto mehr Schwefel ist nötig; die Temperatur des Brennens wird zwischen 135—150° gehalten. Vulkanisirt man mit 20—30 % Schwefel 6—8 Stunden lang, so erhält man eine hornartige, tief schwarze, politurfähige, strukturlose Masse, die Hartguttapercha, welche in ihren Eigenschaften mit dem Hartgummi oder Ebonit fast identisch ist.

Die Herstellung der Kautschuk- und Guttapercha-Waaren ist rein mechanisch-technischer Natur und muss deshalb hier übergangen werden. Wir geben zum Schlusse nur noch eine Uebersicht über die wichtigsten Verwendungsarten der verschiedenen Kautschuk- und Guttaperchasorten:

1. Nicht vulkanisirter Kautschuk findet Verwendung zu Röhren, Stopfen, Fäden, Platten und Blättern und als Wischgummi.

2. Vulkanisirter Weichgummi wird verwendet zu Fäden, Bändern, Geweben, Tragbändern, Handschuhen, Schläuchen, Schuhen, Luft- und Wasserkissen, Spielwaaren und Puppen, Beuteln, Teppichen, Treibriemen, Billardbanden, Druckerwalzen, als elastisch federndes Material zu den verschiedensten Zwecken im Maschinenbau, zu Radirgummi, Stempeln, Kautschukschwämmen, wasserdichten Geweben, Stiefelsohlen etc.

3. Hartgummi hat zu allen Dingen Verwendung gefunden, die man sonst aus Horn oder Elfenbein herstellte. Seine grosse Leitungsfähigkeit des Schalls hat ihm einen hervorragenden Platz im Musik-Instrumentenbau verschafft. — Seine elektrischen Eigenschaften machte es als Ersatz für die Glasscheiben der Elektrisirmaschinen und des Harzkuchens der Elektrophore geeignet, sowie zur Isolirung elektrischer Leitungen. Ferner wird es gebraucht zu Trögen für die Silberbäder der Photographen und zu Trögen für galvanische Batterien. Endlich sind Federhalter, Häkelnadeln, Thür- und Fenstergriffe, Maschinentheile, die leicht, fest und unzerbrechlich sein müssen, Reissschienen, Lineale und künstliche Gebisse, Schmuckgegenstände, wie Brochen, Armbänder etc. und Luxusartikel, wie Serviettenringe, Cigarrentaschen, Knöpfe und Aehnliches aus diesem Material verfertigt. — Mit Quarzsplittern, Bimsteinpulver oder Schmirgel gemischt, findet man Hartgummi als Schleifsteine in Anwendung.

4. Guttapercha, vulkanisirt und nicht vulkanisirt, fand zu allen den aus Ebonit hergestellten Gegenständen Verwendung, ausserdem wird aber besonders gerade dieses Material benützt zur Herstellung von Röhren und Gefässen für Chemikalien, ätzende und saure Flüssigkeiten, für säurefeste Hähne, Ventildeckel etc.. zur Herstellung galvanoplastischer Formen, chirurgischer Instrumente, wie Sonden, Katheter etc. Seine wichtigste Verwendung ist die zur Umhüllung elektrischer, unterirdischer oder unterseeischer Leitungsdrähte.

C. ENGLER. E. HERBST.

Ketonalkohole *) werden Verbindungen genannt, welche ausser der den Ketonen eigenthümlichen Gruppe Carbonyl (CO)″, Hydroxyl enthalten. Sie verhalten sich einerseits wie Alkohole, bilden Aether etc., während ihnen andererseits die charakteristischen Eigenschaften der Ketone, z. B. die Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, mit Hydroxylamin Oxime zu liefern, zukommt (vergl. Artikel »Ketone«). Zu dieser Klasse von Körpern gehören vermuthlich auch einige Kohlenhydrate, doch sind diese nicht hier, sondern unter der letzteren Bezeichnung behandelt.

Einatomige Alkohole.

Acetylcarbinol, Acetol, CH_3COCH_2OH. Nicht im reinen Zustand bekannt. Durch Einwirkung von kohlensaurem Kalium auf Monobromaceton (1) lässt sich eine Verbindung gewinnen, welche voraussichtlich die wässrige Lösung des Acetols darstellt. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte, und giebt bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Kohlensäure und Essigsäure. Durch Eintragen von Kali in geschmolzenen Rohrzucker (2) und

*) 1) EMMERLING u. WAGNER, Ann. 204, pag. 27. 2) EMMERLING u. LOGES, Ber. 16, pag. 837. 3) HENRY, Ber. 15, pag. 3085. 4) Ders., Ber. 5, pag. 966. 5) Ders., Ber. 14, pag. 2272. 6) HEINTZ, Ann. 178, pag. 342. 7) JAMES, Ann. 231, pag. 235. 8) PERKIN u. FREER, Ber. 19, pag. 2561. 9) LIPP, Ber. 18, pag. 3280. 10) PERKIN, Ber. 19, pag. 2558. 11) HUNAEUS u. ZINKE, Ber. 10, pag. 1486. 12) HUNAEUS, Ber. 10, pag. 2009. 13) GRÄBE, Ber. 4, pag. 34. 14) MÖHLAU, Ber. 15, pag. 2497. 15) PLÖCHL u. BLÜMLEIN, Ber. 16, pag. 1290. 16) ISBERT, Ann. 234, pag. 195.

durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Chlorallylalkohol (3), $CH_2 = CCl - CH_2OH$, wird eine Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften erhalten.

Aethyläther (5), $CH_3COCH_2OC_2H_5$, entsteht durch Erwärmen von Propargyläther, $C_3H_3 \cdot OC_2H_5$, mit Bromquecksilber und Wasser. In Wasser lösliche Flüssigkeit. Siedet bei 128°. Spec. Gew. = 0·92 bei 18°.

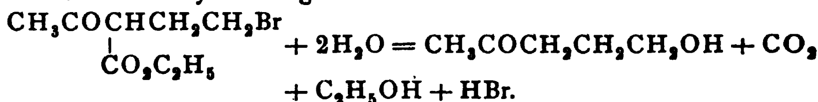
Essigsäureäther, $CH_3COCH_2CO_2CH_3$, aus Essigsäurepropargyläther (5) und durch Einwirkung von essigsaurem Kalium auf Monochloraceton (4) dargestellt, siedet unter 745 Millim. Druck bei 175°. Spec. Gew. = 1·053 bei 11°. Lässt sich nicht in Acetol überführen.

Methyläthylketonalkohol (16), $C_2H_5COCH_2OH$. Der Aethyläther, aus Aethoxymethylacetessigester dargestellt, siedet bei 100—105°. Leichter als Wasser.

Methylpropylketonalkohol (16), $CH_3CH_2CH_2COCH_2OH$. Der Aethyläther aus Aethoxyläthylacetessigester dargestellt, siedet bei 112—115°.

Diacetonalkohol (6), $CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH$, wird durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf oxalsaures Diacetonamin dargestellt. Er entsteht auch bei der Einwirkung von Kali auf rohes Aceton. Farblose Flüssigkeit, welche bei 163·5—164·5° siedet. Spec. Gew. = 0·9306 bei 25°. Dampfdichte = 4·19 (ber. 4·02). Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure zerfällt er in Wasser und Mesityloxyd.

Acetopropylalkohol (8), $CH_3COCH_2CH_2CH_2OH$, entsteht durch längeres Kochen von Bromäthylacetessigester mit verdünnter Salzsäure:



$$\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3CO\overset{|}{C}HCH_2CH_2Br} + 2H_2O = CH_3COCH_2CH_2CH_2OH + CO_2 + C_2H_5OH + HBr.$$

Farbloses, dickes Oel, nicht unzersetzt destillirbar und sehr unbeständig. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Spaltet beim Erhitzen Wasser ab. Natriumamalgam reducirt ihn zu γ-Butylenglycol, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2OH$.

Methyläthylacetonalkohol (7), $(CH_3)(C_2H_5)CHCOCH_2OH$. Sein Methyläther, $(CH_3)(C_2H_5)CHCOCH_2OCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat auf Monochlordiäthylacetessigester, $CH_2ClCOC(C_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Bei 132° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·855 bei 20°. Verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Acetobutylalkohol, $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, entsteht durch Kochen von Brombutylmethylketon (9), $CH_3COC_4H_8Br$, mit Wasser oder von Brompropylacetessigester (9), $CH_3COCH(C_3H_6Br)CO_2C_2H_5$, mit verdünnter Salzsäure. Bildet sich auch beim Kochen der aus dem sogen. Acetyltetramethylencarbonsäureäther (10) dargestellten Säure $C_7H_{10}O_5$ mit Wasser. Leicht bewegliche Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Siedet unter geringer Zersetzung bei 154—155° unter 718 Millim. Druck. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Besitzt keine reducirenden Eigenschaften. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure oxydiren ihn zu Acetobuttersäure. Durch Natriumamalgam wird er in δ-Hexylenglycol, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, übergeführt.

Acetophenonalkohol, Benzoylcarbinol, $C_6H_5COCH_2OH$, entsteht, neben wenig Benzoylameisensäure, bei der Oxydation des Styrolenalkohols (11), $C_6H_5CH(OH)CH_2OH$, mit Salpetersäure. Der Essigsäureäther wird durch Einwirkung von essigsaurem Kalium auf die alkoholische Lösung von Acetophenonchlorid (13) oder -bromid (12) dargestellt und liefert beim Verseifen mit kohlen-

saurem Natron den Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol und Aether in sechsseitigen Tafeln, welche bei 85·5—86° schmelzen, aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in glänzenden, bei 73—74° schmelzenden Blättchen. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn und heissem Wasser. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Kupferlösung beim Erwärmen.

Essigsäureäther (11), $C_6H_5COCH_2COOCH_3$. Rhombische, bei 49—49·5° schmelzende Tafeln.

Benzoesäureäther (11), $C_6H_5COCH_2COOC_6H_5$. Kleine, bei 117—117·5° schmelzende Tafeln.

Phenyläther (14), $C_6H_5COCH_2OC_6H_5$, aus Phenolkalium und Acetophenonbromid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 72° schmelzenden Prismen.

Nitrophenyläther (14), $C_6H_5COCH_2OC_6H_4NO_2$. Schwach gelbe Prismen, welche bei 144° schmelzen.

Nitril (15), $\frac{C_6H_5}{OHCH_2}\!\!>\!C\!<\!\frac{OH}{CN}$, entsteht durch Einwirkung von absoluter Blausäure auf den Alkohol. Dicke Nadeln, welche bei 40° erweichen und bei 55—57° schmelzen. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Atroglycerinsäure übergeführt.

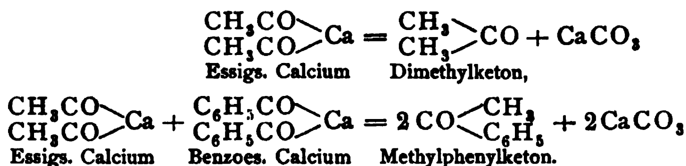
Zweiatomige Alkohole.

Dioxymethyldiäthylaceton (7), $(C_2H_5)_2CHCOCH(OH)_2$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Dichlordiäthylacetessigester. Farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·886 bei 15°. Verbindet sich nicht mit saurem, schwefligsaurem Natrium. A. WEDDIGE.

Ketone, Acetone. Dieselben sind Verbindungen, in welchen das zweiwerthige Radikal »Carbonyl«, CO'', mit zwei einwerthigen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffradikalen verbunden ist. Je nachdem das Radikal CO'' einmal oder zweimal vorhanden ist, unterscheidet man Mono- und Diketone.

Monoketone mit gesättigten und aromatischen Radikalen. Dieselben besitzen die allgemeine Formel $CO\!<\!\frac{R'}{R'}$, wobei R' gleich oder verschieden sein kann. Im ersteren Falle hat man einfache, im zweiten gemischte Ketone. Wird 1 R = 1 Atom Wasserstoff, so entstehen Aldehyde. Am besten untersucht von den fetten Ketonen ist die Reihe $C_nH_{2n}O$, von den aromatischen $C_nH_{2n-8}O$.

Allgemeine Bildungsweisen. 1. Destillation von Salzen, am besten Calcium- oder Bariumsalzen einbasischer, fetter oder aromatischer Säuren. Bei der Destillation des Salzes einer Säure entstehen einfache, bei derjenigen eines Gemenges von zwei verschiedenen Säuren gemischte Ketone:

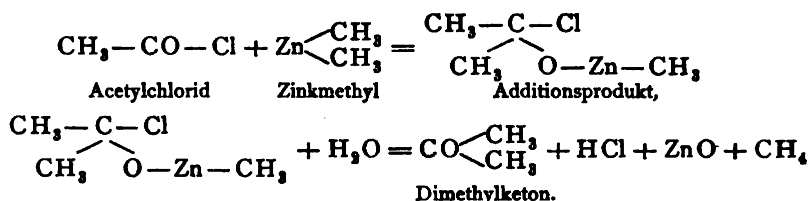


$$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}\!\!>\!Ca = \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CO + CaCO_3$$
Essigs. Calcium — Dimethylketon,

$$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}\!\!>\!Ca + \frac{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}\!\!>\!Ca = 2\,CO\!<\!\frac{CH_3}{C_6H_5} + 2CaCO_3$$
Essigs. Calcium — Benzoes. Calcium — Methylphenylketon.

Die Reaction verläuft in den wenigsten Fällen glatt, sondern meist unter Bildung von Nebenprodukten.

2. Einwirkung von Zinkalkylen, $Zn(C_nH_{2n+1})_2$, auf die Chloride einbasischer Säuren der fetten und aromatischen Reihe. Es entsteht hierbei zunächst ein Additionsprodukt des Zinkalkyls zum Chlorid, welches mit Wasser das Keton liefert:



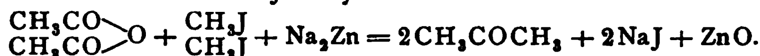
$$CH_3-CO-Cl + Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3-C-Cl\\CH_3 \quad O-Zn-CH_3\end{matrix}$$

Acetylchlorid Zinkmethyl Additionsprodukt,

$$\begin{matrix}CH_3-C-Cl\\CH_3 \quad O-Zn-CH_3\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + HCl + ZnO + CH_4$$

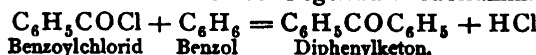
Dimethylketon.

Die Säurechloride können durch Säureanhydride ersetzt werden, die Zinkalkyle durch Zinknatrium und Jodalkyle:



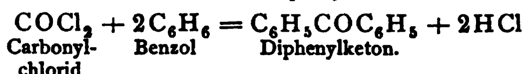
$$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O + \begin{matrix}CH_3J\\CH_3J\end{matrix} + Na_2Zn = 2CH_3COCH_3 + 2NaJ + ZnO.$$

Aromatische Ketone werden auch durch Einwirkung eines Säurechlorids auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gebildet:



$$C_6H_5COCl + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$

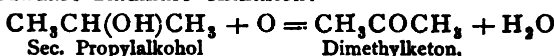
Benzoylchlorid Benzol Diphenylketon,



$$COCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5 + 2HCl$$

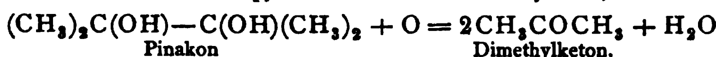
Carbonylchlorid Benzol Diphenylketon.

3. Oxydation von secundären Alkoholen, von tertiären Glycolen und von Säuren, welche secundäre Radikale enthalten:



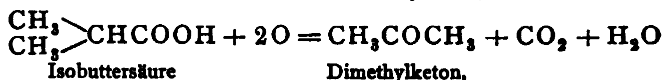
$$CH_3CH(OH)CH_3 + O = CH_3COCH_3 + H_2O$$

Sec. Propylalkohol Dimethylketon,



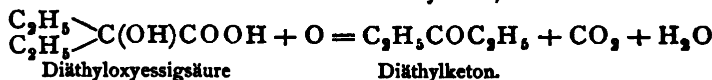
$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 + O = 2CH_3COCH_3 + H_2O$$

Pinakon Dimethylketon,



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}CHCOOH + 2O = CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

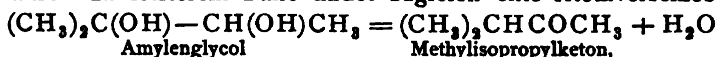
Isobuttersäure Dimethylketon,



$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}C(OH)COOH + O = C_2H_5COC_2H_5 + CO_2 + H_2O$$

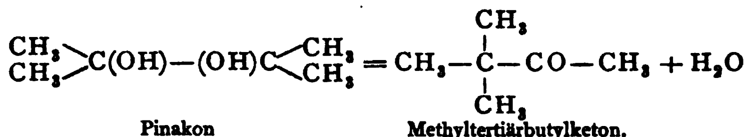
Diäthyloxyessigsäure Diäthylketon.

4. Secundäre, secundär-tertiäre und tertiäre Glycole (Pinakone) gehen unter Wasserabspaltung in Ketone über. Die Umwandlung erfolgt bei den ersteren schon beim Erhitzen für sich, bei den Pinakonen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. In letzterem Falle findet zugleich eine Atomverschiebung statt:



$$(CH_3)_2C(OH)-CH(OH)CH_3 = (CH_3)_2CHCOCH_3 + H_2O$$

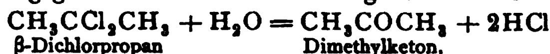
Amylenglycol Methylisopropylketon,



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C(OH)-(OH)C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CO-CH_3 + H_2O$$

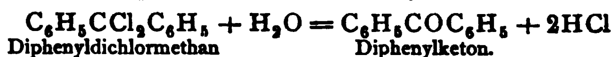
Pinakon Methyltertiärbutylketon.

5. Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen, welche zwei Halogenatome an einem Kohlenstoffatom enthalten, tauschen diese bei der Einwirkung von Wasser oder von Oxyden gegen Sauerstoff unter Bildung von Ketonen aus:



$$CH_3CCl_2CH_3 + H_2O = CH_3COCH_3 + 2HCl$$

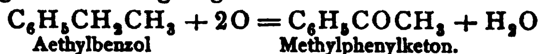
β-Dichlorpropan Dimethylketon,



$$C_6H_5CCl_2C_6H_5 + H_2O = C_6H_5COC_6H_5 + 2HCl$$

Diphenyldichlormethan Diphenylketon.

6. Oxydation von Kohlenwasserstoffen, welche Methylen, CH_2, enthalten. Die Ueberführung in Ketone gelingt nur bei aromatischen Kohlenwasserstoffen:

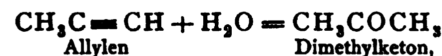


$$C_6H_5CH_2CH_3 + 2O = C_6H_5COCH_3 + H_2O$$

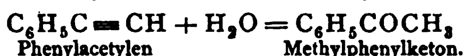
Aethylbenzol Methylphenylketon.

7. Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe, welche dreifach gebundenen

Kohlenstoff enthalten. Die Anlagerung erfolgt beim Einleiten der Kohlenwasserstoffe in eine Lösung von Quecksilberchlorid oder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure:

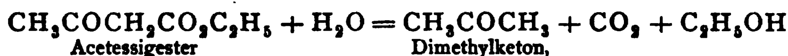


$$\underset{\text{Allylen}}{CH_3C \equiv CH} + H_2O = \underset{\text{Dimethylketon,}}{CH_3COCH_3}$$



$$\underset{\text{Phenylacetylen}}{C_6H_5C \equiv CH} + H_2O = \underset{\text{Methylphenylketon.}}{C_6H_5COCH_3}$$

8. Durch Zersetzung von β-Ketonsäuren resp. deren Ester mit Säuren oder Alkalien:



$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Dimethylketon,}}{CH_3COCH_3} + CO_2 + C_2H_5OH$$

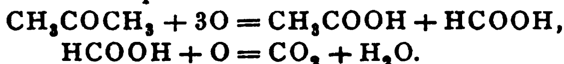


$$\underset{\text{Benzoylessigester}}{C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Methylphenylketon.}}{CH_3COC_6H_5} + CO_2 + C_2H_5OH$$

9. Durch Erhitzen von Natriumalkoholaten, bei Gegenwart von Salzen, im Kohlenoxydstrome.

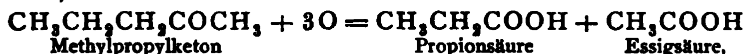
Eigenschaften. Die niederen Glieder der Fettreihe sind dünne, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, welche unzersetzt sieden und in Wasser löslich sind. Die mittleren sind ölige, die höheren feste, krystallinische Körper, in Wasser unlöslich. Sämmtlich leichter als Wasser. Die aromatischen Ketone sind meistens flüssig.

Oxydation (109). Die Oxydationsprodukte der Ketone, deren Natur von dem Oxydationsmittel, der Temperatur etc. abhängt, sind noch nicht hinreichend genug erforscht, um ganz allgemeine Regeln über die Oxydationsverhältnisse aufstellen zu können. Durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure werden die Ketone meistens unter Sprengung des Moleküls zu Säuren resp. Ketonen mit niederem Kohlenstoffgehalt oxydirt. Es liefert z. B. das Dimethylketon Essigsäure und Ameisensäure resp. Kohlensäure und Wasser:

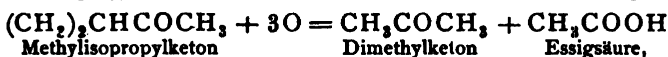


$$CH_3COCH_3 + 3O = CH_3COOH + HCOOH,$$
$$HCOOH + O = CO_2 + H_2O.$$

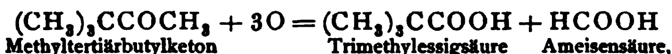
Sind die beiden Radikale im Keton ungleich, so wird im Allgemeinen das kohlenstoffreichere abgespalten, wenn es nicht ein tertiäres oder aromatisches Radikal ist, während das kohlenstoffärmere mit dem Carbonyl verbunden bleibt. Je nachdem das abgespaltene Radikal ein primäres oder secundäres ist, wird es in eine Säure oder ein Keton übergeführt, welches letztere dann weiter oxydirt werden kann, z. B.:



$$\underset{\text{Methylpropylketon}}{CH_3CH_2CH_2COCH_3} + 3O = \underset{\text{Propionsäure}}{CH_3CH_2COOH} + \underset{\text{Essigsäure,}}{CH_3COOH}$$



$$\underset{\text{Methylisopropylketon}}{(CH_3)_2CHCOCH_3} + 3O = \underset{\text{Dimethylketon}}{CH_3COCH_3} + \underset{\text{Essigsäure,}}{CH_3COOH}$$



$$\underset{\text{Methyltertiärbutylketon}}{(CH_3)_3CCOCH_3} + 3O = \underset{\text{Trimethylessigsäure}}{(CH_3)_3CCOOH} + \underset{\text{Ameisensäure,}}{HCOOH}$$



$$\underset{\text{Methylbenzylketon}}{CH_3COCH_2C_6H_5} + 3O = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Essigsäure,}}{CH_3COOH}$$



$$\underset{\text{Methylphenylketon}}{CH_3COC_6H_5} + 3O = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{HCOOH}$$

Diese Regelmässigkeiten erleiden jedoch manche Abänderungen. Zunächst werden bei der Oxydation nicht alle Moleküle eines Ketons mit ungleichen Radikalen in derselben Weise oxydirt. Aethylisobutylketon, $CH_3CH_2COCH_2CH(CH_3)_2$, z. B. giebt bei der Oxydation, der angeführten Regel entsprechend, im Wesentlichen Essigsäure und Isovaleriansäure. Es entstehen aber auch Propionsäure

und Isobuttersäure, so dass die Oxydation des Ketons nach zwei Richtungen erfolgt:



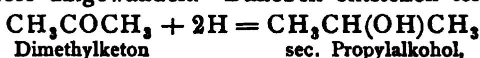
$$\text{I.}\quad CH_3CH_2COCH_2CH(CH_3)_2 = CH_3COOH + CH(CH_3)_2CH_2COOH.$$



$$\text{II.}\quad CH_3CH_2COCH_2CH(CH_3)_2 = CH_3CH_2COOH + CH(CH_3)_2COOH.$$

Ganz analog verhalten sich andere Ketone. Die eine Oxydationsrichtung ist jedoch immer die vorherrschende. Den Ausschlag giebt hierbei das mit dem Carbonyl verbundene Kohlenstoffatom, dessen Oxydirbarkeit von der Anzahl Wasserstoffatome und dem Charakter der mit ihm verbundenen Radikale abhängt. Von den hydrogenisirten Kohlenstoffatomen besitzt das Methyl die grösste Beständigkeit, welche mit dem Eintritt von anderen Radikalen an Stelle von Wasserstoff abnimmt. Der nicht hydrogenisirte Kohlenstoff scheint die Fähigkeit nicht zu besitzen, sich direkt zu oxydiren. Es bleiben daher bei der Oxydation die tertiären und aromatischen Radikale mit dem Carbonyl verbunden. Enthält das Keton zwei solcher Radikale, so wird es entweder zu einer Ketonsäure, ohne Zerfall des Ketonmoleküls, oxydirt, oder das Carbonyl bildet mit dem einen Radikal eine Säure, während das andere in mehrere Produkte zerfällt.

Reduction. Durch nascirenden Wasserstoff werden sämmtliche Ketone in secundäre Alkohole umgewandelt. Daneben entstehen tertiäre Glycole:



$$\underset{\text{Dimethylketon}}{CH_3COCH_3} + 2H = \underset{\text{sec. Propylalkohol,}}{CH_3CH(OH)CH_3}$$

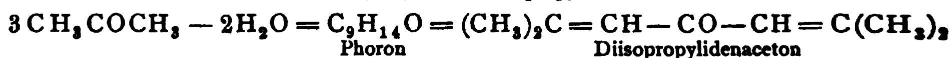


$$2CH_3COCH_3 + 2H = \underset{\text{Pinakon.}}{(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2}$$

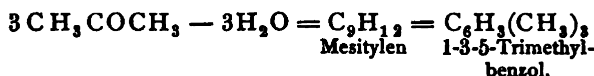
Wasserentziehung. Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln (Aetzkalk, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäureanhydrid, Alkalien) auf Ketone mit fetten Radikalen entstehen je nach den Versuchsbedingungen ungesättigte Ketone oder aromatische Kohlenwasserstoffe:



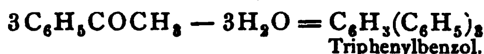
$$2CH_3COCH_3 - H_2O = \underset{\text{Mesityloxyd}}{C_6H_{10}O} = \underset{\text{Isopropylidenaceton,}}{CH_3COCH = C(CH_3)_2}$$



$$3CH_3COCH_3 - 2H_2O = \underset{\text{Phoron}}{C_9H_{14}O} = \underset{\text{Diisopropylidenaceton}}{(CH_3)_2C = CH - CO - CH = C(CH_3)_2}$$

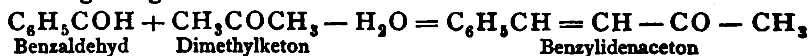


$$3CH_3COCH_3 - 3H_2O = \underset{\text{Mesitylen}}{C_9H_{12}} = \underset{\text{1-3-5-Trimethylbenzol,}}{C_6H_3(CH_3)_3}$$



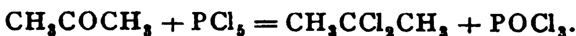
$$3C_6H_5COCH_3 - 3H_2O = \underset{\text{Triphenylbenzol.}}{C_6H_3(C_6H_5)_3}$$

Findet die Wasserentziehung bei Gegenwart eines Aldehydes statt, so können ebenfalls ungesättigte Ketone entstehen:



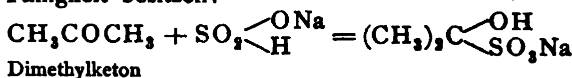
$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5COH} + \underset{\text{Dimethylketon}}{CH_3COCH_3} - H_2O = \underset{\text{Benzylidenaceton}}{C_6H_5CH = CH - CO - CH_3}$$

Phosphorpentachlorid führt die Ketone in Chlorsubstitutionsprodukte von Kohlenwasserstoffen über:

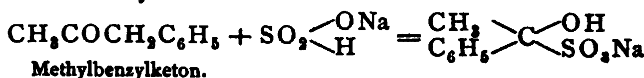


$$CH_3COCH_3 + PCl_5 = CH_3CCl_2CH_3 + POCl_3.$$

Additionsprodukte. Ketone verbinden sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Es scheint jedoch, dass nur diejenigen, welche die Gruppe CH_3CO enthalten, diese Fähigkeit besitzen:

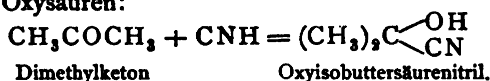


$$\underset{\text{Dimethylketon}}{CH_3COCH_3} + SO_2\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown H\end{matrix} = (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}$$



$$\underset{\text{Methylbenzylketon.}}{CH_3COCH_2C_6H_5} + SO_2\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}$$

Diese Verbindungen werden beim Kochen mit kohlensauren Alkalien unter Bildung von neutralem schwefligsaurem Salz, Kohlensäure und Keton zerlegt. (Reindarstellung der Ketone.) Durch Addition von Blausäure zu Ketonen entstehen Nitrile von Oxysäuren:



$$CH_3COCH_3 + CNH = (CH_3)_2C{<}^{OH}_{CN}$$

Dimethylketon — Oxyisobuttersäurenitril.

Einwirkung von Mercaptanen, Mercaptole. Ketone verbinden sich unter Wasseraustritt mit Mercaptanen bei Gegenwart von Salzsäure zu schwefelhaltigen Verbindungen, den Mercaptolen:



$$CH_3COCH_3 + 2C_2H_5SH = (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Dieselben sind nicht destillirbar, unlöslich in Wasser. Beständig gegen Alkalien und Säuren.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen führt die Ketone in complicirte Derivate über. S. die einzelnen Ketone.

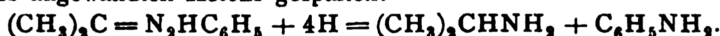
Mit Hydrazinen verbinden sich die Ketone unter Wasseraustritt. Phenylhydrazin liefert meistens sehr charakteristische Verbindungen, so dass es als Reagens auf Ketone benutzt werden kann:



$$CH_3COCH_3 + C_6H_5NHNH_2 = (CH_3)_2C = N_2HC_6H_5.$$

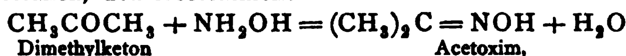
Die Phenylhydrazinderivate der Ketone werden leicht in Indolabkömmlinge übergeführt (Bd. V, pag. 253).

Durch Reduction (108) der alkoholischen Lösungen mit Natriumamalgam und Eisessig werden dieselben in Anilin und eine primäre Base mit dem Kohlenstoffgehalt des angewandten Ketons gespalten:



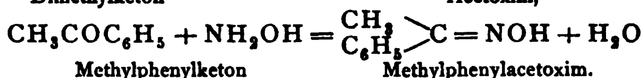
$$(CH_3)_2C = N_2HC_6H_5 + 4H = (CH_3)_2CHNH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Einwirkung von Hydroxylamin. Acetoxime. Ketone verbinden sich mit freiem Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu Isonitrosoverbindungen von Kohlenwasserstoffen, den Acetoximen:



$$CH_3COCH_3 + NH_2OH = (CH_3)_2C = NOH + H_2O$$

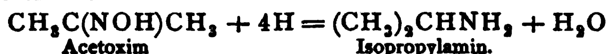
Dimethylketon — Acetoxim,



$$CH_3COC_6H_5 + NH_2OH = {}^{CH_3}_{C_6H_5}{>}C = NOH + H_2O$$

Methylphenylketon — Methylphenylacetoxim.

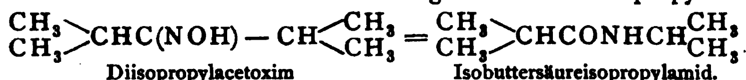
Diese Körper sind meist fest und krystallinisch. Durch Erwärmen mit Salzsäure und durch stark saure Reductionsmittel wird Hydroxylamin abgespalten. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstehen primäre Amine:



$$CH_3C(NOH)CH_3 + 4H = (CH_3)_2CHNH_2 + H_2O$$

Acetoxim — Isopropylamin.

Das Wasserstoffatom in der Gruppe N = OH ist durch Natrium, Alkohol- und Säureradikale ersetzbar. Eine merkwürdige Umwandlung erleiden die Acetylderivate von Acetoximen mit tertiären Wasserstoffatomen beim Erhitzen. Diisopropylacetoxim z. B. liefert durch Atomverschiebung Isobuttersäureïsopropylamid (217):



$${}^{CH_3}_{CH_3}{>}CHC(NOH) - CH{<}^{CH_3}_{CH_3} = {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CHCONHCH{}^{CH_3}_{CH_3}.$$

Diisopropylacetoxim — Isobuttersäureisopropylamid.

Auch bei aromatischen Acetoximen finden solche Atomverschiebungen statt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylacetoxim entsteht z. B. nicht das Chlorid ${}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}C = NCl$, sondern das isomere Benzanilidchlorid (285),



$$C_6H_5C{<}^{Cl}_{NC_6H_5}.$$

Substitutionsprodukte. Der Wasserstoff in den fetten Radikalen der Ketone kann durch Halogene, Cyan, Rhodan, Amid, Hydroxyl, Isonitrosogruppe und SO_3H, in den aromatischen durch Halogene, Nitrogruppe, Amid, Hydroxyl und SO_3H substituirt werden. Besonders charakteristisch für die Ketone mit fetten Radikalen sind die Isonitrosoverbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone und durch Behandlung des Acetessigesters und seiner Alkylderivate mit salpetriger Säure und Aetzkali entstehen:

$$\underset{\text{Dimethylketon}}{CH_3COCH_3} + NOOH = \underset{\text{Isonitrosodimethylketon,}}{CH_3COCH = N - OH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Methylacetessigester}}{CH_3COCH(CH_3)CO_2C_2H_5} + NOOH = \underset{\text{Isonitrosomethyläthylketon.}}{CH_3COC(NOH)CH_3} + CO_2 + C_2H_5OH$$

Die Isonitrosoketone geben mit Alkalien intensiv gelb gefärbte Salze. Das erste Glied giebt ein beständiges Silbersalz, während die Silbersalze seiner Homologen sehr unbeständig sind. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) werden sie in Ketine umgewandelt, welche wahrscheinlich Abkömmlinge der bis jetzt nicht bekannten Base

```
    N
HC⁄ | \CH
 ‖  |  ‖
HC\ | ⁄CH
    N
```

darstellen. Durch Einwirkung von Salzen des Hydroxylamins entstehen unter Wasseraustritt

Glyoxime oder Aldoxime, deren niedrigstes Glied aus dem zweiwerthigen Aldehyd, Glyoxal mit Hydroxylamin gebildet wird:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{COHCOH} + 2NH_2OH = \underset{\text{Glyoxim,}}{CH(NOH)CH(NOH)} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Isonitrosodimethylketon}}{CH_3COCH(NOH)} + NH_2OH = \underset{\text{Methylglyoxim.}}{CH_3C(NOH)CH(NOH)} + H_2O$$

Dieselben sind in ihrem Verhalten den Acetoximen ähnlich. Sie lösen sich sämmtlich in sehr conc. Alkalien mit gelber Farbe. Die beiden ersten Glieder bilden Silbersalze. Durch Acetanhydrid entstehen Acetylderivate.

Monoketone mit ungesättigten Radikalen sind nur wenig untersucht. Ihre Hauptbildungsweise beruht auf der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf gesättigte Ketone oder auf Gemische von Ketonen und Aldehyden (s. pag. 494). Sie verbinden sich direkt mit Halogenen, Halogenwasserstoff und Wasserstoff. Einige auch mit Ammoniak.

Diketone. In den Diketonen sind die Carbonyle entweder benachbart, $R' - CO - CO - R'$ (Orthodiketone), oder durch eins oder mehrere Kohlenwasserstoffradikale von einander getrennt, $R' - CO - R'' - CO - R'$. Die Orthodiketone scheinen allgemein durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Säurechloride zu entstehen:

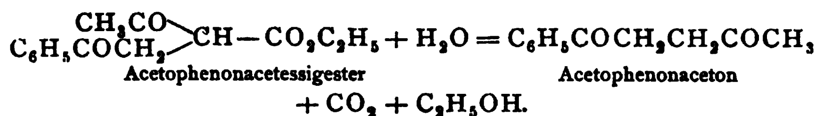
$$\underset{\text{Butyrylchlorid}}{2C_3H_7COCl} + 2Na = \underset{\text{Dibutyryl,}}{C_3H_7CO - COC_3H_7} + 2NaCl$$

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{2C_6H_5COCl} + 2Na = \underset{\text{Benzil.}}{C_6H_5CO - COC_6H_5} + 2NaCl$$

Für die aromatischen Diketone existiren noch einige specielle Bildungsweisen (s. Artikel »Diphenyl«).

Von den sonstigen Diketonen entstehen diejenigen, welche der allgemeinen Formel $R' - CO - R'' - CO - R'$ entsprechen, durch Zersetzung von Diketonsäuren:

$$\underset{\text{Acetonylacetessigester}}{\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3COCH_2\end{matrix}\right> CH - CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Acetonylaceton}}{CH_3COCH_2CH_2COCH_3}$$
$$+ CO_2 + C_2H_5OH,$$



$+ CO_2 + C_2H_5OH$.

Durch Einwirkung von Ammoniak gehen die Diketone der Formel $R'-CO-CH_2-CH_2-CO-R'$ (die entsprechenden Diketonsäuren zeigen dasselbe Verhalten) in Pyrrolderivate über. Da alle Pyrrolderivate beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspan intensiv roth färben, so kann diese Ueberführung zum Nachweis (111) dieser Ketone dienen. Dieselben liefern mit wasserentziehenden Mitteln Furfuran-, mit Phosphorpentasulfid Thiophenderivate (s. Artikel »Furfurangruppe«).

Mit Hydroxylamin bilden die Diketone theils Mon-, theils Diacetoxime.

In Folgendem sind sämmtliche Ketone der fetten und aromatischen Reihe beschrieben, mit Ausnahme derjenigen, welche zweimal das Radikal »Phenyl«, C_6H_5, enthalten. Dieselben finden sich in dem Artikel »Diphenyl«.

Ketone der fetten Reihe.*)

Dimethylketon, Aceton, $CO<{CH_3 \atop CH_3}$. Die Entstehung des Acetons bei der trocknen Destillation von essigsauren Salzen wurde bereits von den Chemikern

*) 1) Liebig, Ann. 1, pag. 223. 2) Robiquet, Berz. Jahrb. 18, pag. 502. 3) Perkin, Ber. 19 (R.), pag. 346. 4) Völkel, Ann. 80, pag. 310. 5) Schlömilch, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 336. 6) Freund, Ann. 118, pag. 1. 7) Friedel, Ann. 129, pag. 126. 8) Berthelot, Ann. 129. pag. 127. 9) Linnemann, Ann. 161, pag. 58—67. 10) Ders., Ann. 138, pag. 125. 11) Eltekoff, Ber. 11, pag. 990. 12) Oppenheim, Ann. Suppl. 6, pag. 365. 13) Kutscheroff, Ber. 17, pag. 15. 14) Schrohe, Ber. 8, pag. 367. 15) Geuther, Jahrb. 1865, pag. 302; Wislicenus, Ann. 190, pag. 257. 16) Jacksch, Ber. 15, pag. 2628. 17) Markownikoff, Ann. 182, pag. 362; Hilger, Ann. 195, pag. 317; Jaksch, Ber. 18 (R.), pag. 194. 18) Thorpe, Ch. Soc. 37, pag. 212. 19) Kopp, Ann. 64, pag. 214. 20) Zander, Ann. 214, pag. 173. 21) Schiff, Ann. 220, pag. 103. 22) Schiff, Ann. 223, pag. 73. 23) Pribram u. Handl, W. Mon. 2, pag. 675. 24) Kanonnikoff, J. pr. Ch. 31, pag. 361. 25) Jahn, W. Mon. 1, pag. 691. 26) Friedel, Compt. rend. 45, pag. 1013. 27) Fittig, Ann. 110, pag. 32. 28) Beilstein u. Rieth, Ann. 126, pag. 245. 29) Pawlow, Ann. 188, pag. 128. 30) Greene, Ber. 12, pag. 372. 31) Kane, Pogg. Ann. 44, pag. 479. 32) Ders., J. pr. Ch. 15, pag. 144. 33) Reynolds, Ber. 4, pag. 483; Kutscheroff, Ber. 17, pag. 20. 34) Hlasiwetz, Jahresb. 1850, pag. 394. 35) Zeise, Ann. 33, pag. 42. 36) Landolph, Ber. 12, pag. 1578. 37) Ders., Ber. 16, pag. 962. 38) Le Nobel, Legal, Ber. 17 (R.), pag. 503. 39) Jaksch, Ber. 18 (R.), pag. 194. 40) Limpricht, Ann. 93, pag. 238; Städeler, Ann. 111, pag. 307. 41) Urech, Ann. 164, pag. 255—59. 42) Tiemann u. Friedländer, Ber. 14, pag. 1971. 43) Willigerodt, Ber. 14, pag. 2451. 44) Ders., Ber. 16, pag. 1585. 45) Ders., Ber. 15, pag. 2305. 46) Heintz, Ann. 174, pag. 133 ff. 47) Ders., Ann. 175, pag. 252. 48) Ders., Ann. 178, pag. 342. 49) Ders., Ann. 189, pag. 214 ff. 50) Ders., Ann. 198, pag. 42 ff. 51) Sokoloff u. Latschinoff, Ber. 7, pag. 1384. 52) Götschmann, Ann. 197, pag. 27 ff. 53) Eppinger, Ann. 204, pag. 50. 54) Antrick, Ann. 227, pag. 381. 55) Heintz, Ann. 189, pag. 231. 56) Ders., Ann. 192, pag. 339. 57) Ders., Ann. 192, pag. 335. 58) Weil, Ann. 232, pag. 206. 59) Heintz, Ann. 192, pag. 329. 60) Ders., Ann. 191, pag. 124. 61) Fischer, Ber. 17, pag. 1788 ff. 62) Antrick, Ann. 227, pag. 365 ff. 63) Heintz, Ann. 193, pag. 62. 64) Fischer, Ber. 16, pag. 2236. 65) Heintz, Ann. 178, pag. 305. 66) Ders., Ann. 181, pag. 70. 67) Ders., Ann. 198, pag. 87. 68) Ders., Ann. 185, pag. 1. 69) Ders., Ann. 187, pag. 233. 70) Ders., Ann. 187, pag. 250. 71) Ders., Ann. 183, pag. 303. 72) Fischer, Ber. 17, pag. 1788. 73) Ders., Ber. 16, pag. 1604. 74) Heintz, Ann. 203, pag. 336. 75) Ders., Ann. 174, pag. 166. 76) Ders., Ann. 183, pag. 276. 77) Canzoneri u. Spica, Ber. 18 (R.), pag. 51. 78) Dies., Ber. 18 (R.), pag. 331. 79) Städeler, Ann. 111, pag. 308. 80) Mulder, Ann. 168, pag. 228. 81) Heintz, Ann. 201, pag. 103. 82) Michaelis, Ber. 18, pag. 898.

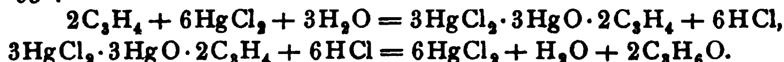
des vorigen Jahrhunderts beobachtet. Seine Zusammensetzung und Molekulargrösse wurde von LIEBIG (1) und DUMAS festgestellt.

83) Ders., Ber. 19, pag. 1009. 84) CLOËZ, Ann. ch. et phys. (6) 9, pag. 145—221. 85) GLUTZ u. FISCHER, J. pr. Ch. 4, pag. 52; MULDER, Ber. 5, pag. 1009. 86) BARBAGLIA, Ber. 7, pag. 467. 87) RICHE, Ann. 112, pag. 321. 88) HENRY, Ber. 5, pag. 190. 89) LINNEMANN, Ann. 138, pag. 122. 90) FITTIG u. BORSCHE, Ann. 133, pag. 112; FITTIG, Ann. 110, pag. 40. 91) CONRAD, Ann. 186, pag. 235. 92) GRABOWSKY, Ber. 8, pag. 1438. 93) HENRY, Ber. 15, pag. 1576. 94) MARKOWNIKOFF, Ann. 208, pag. 349. 95) BISCHOFF, Ber. 8, pag. 1336—44. 96) KRÄMER, Ber. 7, pag. 257. 97) MORAWSKI, J. pr. Ch. 12, pag. 369 u. 392. 98) STÄDELER, Ann. 111, pag. 293. 99) BARBAGLIA, Ber. 6, pag. 320. 100) THEEGARTEN, Ber. 6, pag. 887. 101) LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. 150, pag. 248. 102) HÖRMANN, Ber. 13, pag. 1707. 103) BOUIS, Ann. ch. et phys. (3) 21, pag. 111. 104) PLANTAMOUR, BERZ. Jahresb. 26, pag. 428. 105) MEYER u. JANNY, Ber. 15, pag. 1324. 106) Dies., Ber. 15, pag. 1529. 107) JANNY, Ber. 16, pag. 170. 108) TAFEL, Ber. 19, pag. 1924. 109) WAGNER, Ber. 18 (R.), pag. 180. 110) BAMBERGER, Ber. 18, pag. 865. 111) KNORR, Ber. 19, pag. 46. 112) MEYER u. JANNY, Ber. 15, pag. 1324. 113) Dies., Ber. 15, pag. 1529. 114) SOKOLOWSKY, Ber. 9, pag. 1688. 115) EMMERLING u. WAGNER, Ann. 204, pag. 27. 116) VÖLKER, Ann. 192, pag. 97. 117) MULDER, Jahresb. 1864, pag. 330. 118) CAHOURS, Ann. 64, pag. 350. 119) WILDE, Ann. 127, pag. 167. 120) WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 257. 121) BENEDIKT, Ann. 189, pag. 168. 122) WEIDEL u. GRUBER, Ber. 10, pag. 1145. 123) SENIER, Ber. 19, pag. 1646 u. 2022. 124) THEEGARTEN, Ber. 6, pag. 1276. 125) CLAUS u. LINDHORST, Ber. 13, pag. 1209. 126) GRIMAUX u. ADAM, Bull. 32, pag. 14; Ber. 12, pag. 2148. 127) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 16, pag. 1552. 128) GRIMAUX u. ADAM, Bull. 33, pag. 275; Ber. 13, pag. 927. 129) CLERMONT u. CHAUTARD, C. rend. 100, pag. 745; Ber. 18 (R.), pag. 330. 130) GLUTZ u. FISCHER, J. pr. Ch. 4, pag. 52. 131) VÖLKER, Ann. 192, pag. 89 ff. 132) MEYER u. ZÜBLIN, Ber. 11, pag. 692. 133) CERESOLE, Ber. 15, pag. 1328. 134) TREADWELL u. STEEGER, Ber. 15, pag. 1059. 135) CERESOLE, Ber. 16, pag. 833. 136) BARBAGLIA, Ber. 6, pag. 321. 137) MATHEWS u. HODGKINSON, Ber. 15, pag. 2679. 138) JAMES, Ann. 231, pag. 247. 139) GLUTZ, Z. Ch. 1870, pag. 529. 140) TSCHERNIAC und HELLON, Ber. 16, pag. 348. 141) TSCHERNIAC u. NORTON, Ber. 16, pag. 345. 142) WISLICENUS, Z. Ch. 1869, pag. 324. 143) CLAUS, Ber. 8, pag. 532. 144) SPRING, Ber. 16, pag. 1368. 145) BAUMANN, Ber. 18, pag. 887. 146) v. PECHMANN u. WEHSARG, Ber. 19, pag. 2465. 147) SANDMEYER, Ber. 20, pag. 640. 148) WILLGERODT u. DÜRR, Ber. 20, pag. 539. 149) GRIMM, Ann. 157, pag. 251. 150) BUTLEROW, Z. Ch. 1865, pag. 614. 151) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 138, pag. 212—216. 152) SAYTZEFF u. WAGNER, Ann. 179, pag. 322. 153) FREUND, Ann. 118, pag. 1 ff. 154) POPOFF, Ann. 145, pag. 283. 155) GRIMM, Ann. 157, pag. 258. 156) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 1581. 157) SAYTZEFF, Z. Chem. 1870, pag. 104. 158) BÖCKING, Ann. 104, pag. 17. 159) KANONNIKOFF u. SAYTZEFF, Ann. 175, pag. 374. 160) DEMOLE, Ber. 11, pag. 1710. 161) MEYER u. ZÜBLIN, Ber. 11, pag. 322. 162) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 177. 163) MEYER u. JANNY, Ber. 15, pag. 1164. 164) TREADWELL u. WESTENBERGER, Ber. 15, pag. 2786. 165) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 2183. 166) KUTSCHEROFF, Ber. 14, pag. 1542. 167) PERKIN, Chem. soc. 45, pag. 479. 168) CONRAD, Ann. 186, pag. 241. 169) CHANCEL, Ber. 18 (R.), pag. 56. 170) GARZAROLLI THURNLACK, Ann. 223, pag. 152. 171) MEYER u. ZÜBLIN, Ber. 11, pag. 323, 695. 172) MÜNCH, Ann. 180, pag. 327. 173) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 338. 174) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 138, pag. 332. 175) ELTEKOW, Ber. 16, pag. 396. 176) KONDAKOW, Ber. 18 (R.), pag. 661. 177) FLAWITZKY u. KRILOFF, Ber. 10, pag. 2240. 178) NIEDERIST, Ann. 196, pag. 360; NÄGELI, Ber. 16, pag. 2983. 179) KACHLER, Ann. 191, pag. 162. 180) MORLEY, Ann. 78, pag. 187. 181) POPOFF, Ann. 161, pag. 285. 182) CHAPMAN u. SMITH, Jahresb. 1867, pag. 452. 183) WANKLYN, Ann. 140, pag. 211. 184) BOUCHARDAT, Ber. 14, pag. 2261. 185) BARATJEW u. SAYTZEW, Ber. 19 (R.), pag. 60. 186) WANKLYN u. ERLENMEYER, Ann. 135, pag. 144; SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 273—79. 187) WAGNER, Ber. 18, pag. 2267. 188) TREADWELL, Ber. 14, pag. 2159. 189) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 145, pag. 82. 190) WAGNER, Ber. 18 (R.), pag. 179. 191) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 180. 192) WESTENBERGER, Ber. 16, pag. 2991. 193) FITTIG,

Das Aceton entsteht: 1. Bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze, der Citronensäure (2) und des Holzes [daher im rohen Holzgeist (4) vorhanden]. Beim Erhitzen von Natriumacetat mit Acetanhydrid (3) im Rohr auf 200°. Bei der Destillation von Weinsäure, Zucker oder Gummi mit Kalk. Beim Ueberleiten von Aldehyd über glühenden Kalk (5). 2. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl (6). 3. Aus verschiedenen Propan- und Propylenderivaten. Isopropylalkohol, $CHOH\langle^{CH_3}_{CH_3}$ (7), und Propylen (8) gehen durch Oxydation in Aceton über. Propylenbromid (9), $CH_3CHBrCH_2Br$, Propylenchlorid (9, 11)

Ann. 114, pag. 57. 194) BUTLEROW, Ann. 174, pag. 125. 195) BARBAGLIA u. GUCCI, Ber. 13, pag. 1572. 196) JANNY, Ber. 15, pag. 2778. 197) WISLICENUS, Ann. 219, pag. 307. 198) WAGNER, Ber. 18 (R.), pag. 178. 199) SCHIFF, Ber. 19, pag. 562. 200) OECHSNER, Ber. 8, pag. 1195. 201) VÖLKER, Ber. 8, pag. 1019. 202) POPOFF, Ann. 161, pag. 289. 203) HENRY, Bull. soc. ch. 41, pag. 363. 204) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 279. 205) SCHMIDT, Ber. 5, pag. 604. 206) GRIMSHAW, Ann. 166, pag. 163. 207) POPOFF, Z. Ch. 1865, pag. 577. 208) ROHN, Ann. 190, pag. 307. 209) BUTLEROW, Ann. 189, pag. 78. 210) JONES, Ann. 226, pag. 293. 211) WISCHNEGRADSKY, Ann. 178, pag. 103. 212) SCHTSCHERBAKOW, Ber. 14, pag. 1710. 213) KURTZ, Ann. 161, pag. 205. 214) MÜNCH, Ann. 180, pag. 327. 215) MARKOWNIKOW, Z. Ch. 1870, pag. 516. 216) MEYER u. WARRINGTON, Ber. 19, pag. 1613. 217) Dies., Ber. 20, pag. 500. 218) BÉHAL, Ber. 18 (R.), pag. 601. 219) SCHMIDT, Ber. 5, pag. 597. 220) GEUTHER u. FRÖHLICH, Ann. 202, pag. 298 ff. 221) BURTON, Am. Journ. 3, pag. 390. 222) JOURDAN, Ann. 200, pag. 107—115. 223) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1687 ff. 224) VENOBLE, Ber. 13, pag. 1651. 225) WAGNER, Ber. 17 (R.), pag. 314 ff. 226) FUCHS, Jahresb. 1875, pag. 493. 227) SZYMANSKI, Ber. 19, pag. 1532. 228) LIMPRICHT, Ann. 93, pag. 242. 229) STÄDELER, Jahresb. 1857, pag. 359. 230) BRÜHL, Ann. 203, pag. 29. 231) SCHIFF, Ann. 220, pag. 103. 232) POETSCH, Ann. 218, pag. 61. 233) WISCHNEGRADSKY, Ann. 178, pag. 107. 234) LAWRINOWITSCH, Ann. 185, pag. 126. 235) LIMPRICHT, Ann. 108, pag. 184. 236) FOSSEK, W. M. 4, pag. 671; Ber. 16, pag. 2519. 237) WILLIAMS, Ber. 12, pag. 302. 238) HALLWACHS, Ann. 113, pag. 109. 239) GUTHZEIT, Ann. 204, pag. 1 ff. 240) GORUP u. GRIMM, Ann. 157, pag. 275. 241) SPIEGLER, Ber. 17, pag. 1574. 242) SCHMIDT, Ber. 5, pag. 601; LIEBEN u. JANECEK, Ann. 187, pag. 134. 243) WISLICENUS, Ann. 219, pag. 311. 244) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1687 ff. 245) FITTIG, Ann. 117, pag. 80. 246) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1724—25. 247) GUCKELBERGER, Ann. 69, pag. 201. 248) GRIMM, Ann. 157, pag. 270. 249) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1711 ff. 250) HERCZ, Ann. 186, pag. 267. 251) HEINTZ, Ann. 96, pag. 65. 252) NAFZEPR, Ann 224, pag. 236. 253) PERKIN, Ber. 17, pag. 1440. 254) PINNER, Ber. 15, pag. 586—594. 255) KANE, POGG. Ann. 44, pag. 475. 256) FITTIG, Ann. 110, pag. 32. 257) PAWLOW, Ann. 188, pag. 104 ff. 258) HEINTZ, Ann. 178, pag. 342. 259) HANTZSCH, Ann. 222, pag. 1 ff. 260) CLAISEN, Ann. 180, pag. 1 ff. 261) KANNONIKOFF, J. pr. Ch. 31, pag. 352. 262) PINNER, Ber. 14, pag. 1070. 263) NÄGELI, Ber. 16, pag. 494. 264) ZEIDLER, Ann. 187, pag. 35. 265) MARKOWNIKOW u. KOBLOKOW, Ber. 14, pag. 1711. 266) PINNER, Ber. 15, pag. 576—86. 267) FITTIG, Ann. 110, pag. 17 ff. 268) HEINTZ, POGG. Ann. 68, pag. 279. 269) DALE u. SCHORLEMMER, Ann. 199, pag. 147. 270) LADENBURG, Ber. 14, pag. 2406. 271) SPIEGEL, Ann. 211, pag. 118. 272) HANTZSCH, Ann. 215, pag. 50; Ber. 18, pag. 2582. 273) BAYER, Ann. 140, pag. 301. 274) KACHLER, Ann. 164, pag. 75 ff. 275) BENEDIKT, Ann. 162, pag. 303; LIÈS-BODART, Ann. 100, pag. 352. 276) SCHULZE, Ber. 16, pag. 64. 277) LIÈS-BODART, Ann. 100, pag. 352; FITTIG, Ann. 112, pag. 311. 278) SCHWANERT, Ann. 123, pag. 298. 279) WOLF, Ann. 201, pag. 48. 280) GROSSER, Ber. 14, pag. 2504. 281) COLMAN u. PERKIN, Ber. 19, pag. 3110. 282) PAAL, Ber. 18, pag. 58. 283) MÜNCHMEYER, Ber. 19, pag. 1845. 284) BRÜHL, Ber. 12, pag. 318. 285) BECKMANN, Ber. 19, pag. 988. 286) TREADWELL u. STEIGER, Ber. 15, pag. 1059. 287) GUTKNECHT, Ber. 13, pag. 1116. 288) TREADWELL, Ber. 14, pag. 1461 ff. 289) WOLFF, Ber. 20, pag. 427. 290) TREADWELL, Ber. 14, pag. 2158. 291) COMBES, Compt. rend. 103, pag. 114; Ber. 20 (R.), pag. 12. 292) Ders., Compt. rend. 104, pag. 920.

und β-Brompropylen, $CH_3-CBr=CH_2$, liefern dasselbe beim Erhitzen mit Wasser auf 180—210°; β-Brompropylen (10) auch beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Essigsäure auf 100°. Leitet man β-Chlorpropylen (12) in concentrirte Schwefelsäure und destillirt das Produkt mit Wasser, so entsteht ebenfalls Aceton. 4. Aus Allylen beim Einleiten in eine wässrige Quecksilberchloridlösung (13) bei 90—95°:



$$2C_3H_4 + 6HgCl_2 + 3H_2O = 3HgCl_2\cdot 3HgO\cdot 2C_3H_4 + 6HCl,$$
$$3HgCl_2\cdot 3HgO\cdot 2C_3H_4 + 6HCl = 6HgCl_2 + H_2O + 2C_3H_6O.$$

Durch Einleiten von Allylen (14) in conc. Schwefelsäure und Destillation des gebildeten Produkts mit Wasser.

5. Beim Kochen von Acetessigester (15) mit Alkalien. 6. Aceton (16) findet sich in äusserst geringen Mengen im normalen Harn des Menschen und verschiedener Thiere. Als pathalogisches Produkt ist es in der Expirationsluft und im Harn der Diabetiker (17) aufgefunden worden.

Zur Darstellung des Acetons wird am besten Bariumacetat der trocknen Destillation unterworfen. Das Calciumsalz liefert wegen der höheren Zersetzungstemperatur viele Nebenprodukte. Etwaige Säuren werden durch kohlensaures Natrium, Methylalkohol durch Chlorcalcium aus dem Aceton entfernt. Zur Gewinnung ganz reinen Acetons stellt man das Acetonnatriumdisulfit dar und zerlegt dasselbe mit einer conc. Lösung von kohlensauren Alkalien.

Aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 56·53° (corr.) (18) siedet. Spec. Gew. (19, 20, 21) = 0·8144 bei 0°; 0·79945 bei 13·9°; 0·7920 bei 19·8°; 0·7506 bei 56°/4°. Capillaritätsconstante (22), Ausdehnungscoefficient (20), spec. Zähigkeit (23) und Lichtbrechungsvermögen (24) sind ebenfalls bestimmt. Aceton ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Salze z. B. Chlorcalcium wieder ausgeschieden.

Durch Natriumamalgam wird Aceton zu Isopropylalkohol, $CHOH(CH_3)_2$, und Pinakon, $\begin{matrix} C(CH_3)_2OH \\ | \\ C(CH_3)_2OH \end{matrix}$, reducirt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub (25) entstehen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Propylen und Acetylen. Chromsäure oder Kaliumpermanganat oxydiren zu Essigsäure und Ameisensäure resp. Kohlensäure und Wasser. Beim Destilliren mit Chlorkalk, mit Brom oder Jod und Kalilauge wird Chloroform, Bromoform oder Jodoform gebildet. Phosphorpentachlorid (26) erzeugt Dichlorpropan, $CH_3CCl_2CH_3$, und β-Chlorpropylen, CH_3CClCH_2. Analog wirkt Phosphorpentabromid. Durch wasserentziehende Mittel entstehen aus dem Aceton als Hauptprodukte Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen, s. pag. 494.

Die beiden ersten (27) bilden sich bereits beim Stehen von Aceton mit Aetzkalk. Sie werden ausserdem durch Einwirkung von Zinkalkylen (29, 28) und vor allem von Salzsäure auf Aceton gebildet. Mesitylen entsteht beim Destilliren von Aceton mit Schwefelsäure. Chlorzink (30) bildet bei hoher Temperatur Aethylen, Propylen etc. und Hexamethylbenzol. Beim Vermischen von Aceton mit Schwefelsäure oder glasiger Phosphorsäure entsteht Mesitylschwefelsäure (31) resp. Mesitylphosphorsäure (32). Mit Quecksilberoxyd (33) giebt Aceton die Verbindung $3HgO\cdot 2C_3H_6O$, welche eine harzige Masse bildet. Mit Platinchlorid entsteht das in gelben Nadeln krystallisirende Acetchlorplatin (35), $C_6H_{10}O_2\cdot PtCl_2$. Auch Chlorcalcium (34) scheint eine Verbindung mit Aceton zu bilden.

Durch Einwirkung von Fluorbor (36) auf Aceton entstehen neben Kohlenwasserstoffen zwei isomere Fluorborsäureacetone, $C_3H_6O\cdot H_2Fl_3B_4O_4$. Die α-Verbindung siedet bei 120—122°, die β-Verbindung bildet kleine, bei 30° schmelzende Schuppen und siedet bei 90—92°. Ausserdem entsteht bei 50° sieden-

des Borsäureaceton, $C_3H_6O(BHO)_2$. Die Verbindungen werden sämmtlich durch Wasser zersetzt, wobei das α-Fluorborsäureaceton zwei Acetonhydrofluoride (37) liefert. Die Verbindungen des Acetons mit schwefligsauren Alkalien, mit Blausäure, mit Chloroform und mit Ammoniak sind unten beschrieben.

Nachweis des Acetons (38, 39). 1. Aceton liefert mit Jod und Ammoniak resp. Jodammonium Jodoform ($\frac{1}{10000}$ Milligrm. nachweisbar). Aethylalkohol giebt die Reaction nicht. 2. Man schüttelt die Acetonlösung mit Quecksilberchloridlösung, welche durch Kali stark alkalisch gemacht war und filtrirt. Bei Gegenwart von Aceton enthält das Filtrat Quecksilber, welches durch Schwefelammonium nachgewiesen werden kann ($\frac{1}{100}$ Milligrm. nachweisbar). 3. Zur wässrigen Acetonlösung wird o-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge bis zur alkalischen Reaction gesetzt. Es erfolgt nach 10 Minuten Abscheidung von Indigblau.

Acetonschwefligsaure Salze (40) entstehen beim Schütteln von Aceton mit concentrirten Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien. Sie werden durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt (Darstellung von chemisch reinem Aceton).

Ammoniumsalz, $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{SO_3NH_4}$. Silberglänzende Blättchen.

Kaliumsalz, $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{SO_3K}$. Krystallblättchen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Natriumsalz, $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{SO_3Na}$. Verhält sich wie das Kaliumsalz.

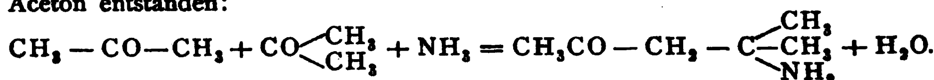
Cyanwasserstoffaceton, Oxyisobuttersäurenitril, $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{CN}$, durch Addition von wasserfreier Blausäure zu Aceton (41) entstehend, ist eine gegen 120° siedende Flüssigkeit. Durch alkoholisches Ammoniak wird es in α-Amidoisobuttersäurenitril, $(CH_3)_2CH(NH_2)CN$, übergeführt. Durch Einwirkung von wässriger Blausäure (42) auf Aceton scheint zunächst auch Cyanwasserstoffaceton zu entstehen, welches sich jedoch in Cyanwasserstoffsäure und

Diacetoncyanhydrin, $O{<}^{C(CH_3)_2CN}_{C(CH_3)_2CN}$, zerlegt. Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von nascirender Blausäure (41) auf Aceton und wird am besten durch langsames Zutropfen von 1 Mol. rauchender Salzsäure zu 1 Mol. Cyankalium, welches mit 2 Mol. Aceton übergossen ist, dargestellt. Dicke, bei 135° schmelzende Prismen, welche unzersetzt sublimiren. In Wasser und Alkohol löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure unter Abspaltung von Aceton und Ammoniak in α-Oxyisobuttersäure übergeführt. Durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Aceton, Cyankalium und cyansaurem Kalium entsteht Acetonylharnstoff, $C_5H_8N_2O_2$, s. Harnstoff.

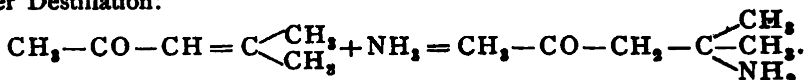
Acetonchloroform, $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{CCl_3}$, entsteht durch Einwirkung von festem Aetzkali auf ein abgekühltes Gemisch von Chloroform und Aceton (43). Campherähnliche Krystalle, welche bei 96—97° schmelzen. Siedet bei 167°. Sublimirt schon bei Körperwärme. Aus wässrigem Alkohol und Aether krystallisirt es mit ½ Mol. Wasser (44) und schmilzt dann bei 80—81°. Das Wasser wird durch mehrfache Sublimation oder Lösen der Verbindung in Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff entfernt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Mit Wasserdämpfen flüchtig unter geringer Zersetzung in Oxyisobuttersäure (45) und Salzsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° erfolgt diese Zersetzung leichter. Beim Erwärmen von Acetonchloroform mit Phosphorpentachlorid (148) auf 100° entsteht tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid, $CCl(CH_3)_2CCl_3$, und Acetonchloroformäther, $O[C(CH_3)_2CCl_3]_2$, welcher eine gegen 156° siedende Flüssigkeit bildet.

Ammoniakderivate des Acetons. Ammoniak vereinigt sich schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen unter Wasseraustritt mit Aceton. Die wichtigsten der dabei entstehenden Verbindungen sind die basischen Körper Diacetonamin, $C_6H_{13}NO$, und Triacetonamin, $C_9H_{17}NO$. Ersteres ist nach seinem ganzen Verhalten als das Amid des später beschriebenen Methylisobutyl-

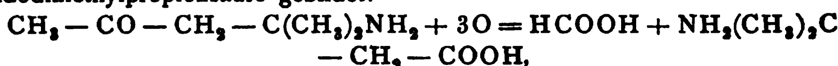
ketons, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2CH(CH_3)_2}$, anzusehen und nach folgender Gleichung aus Aceton entstanden:

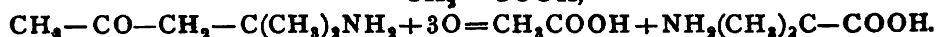


Dieser Auffassung entspricht zunächst die direkte Bildung aus Mesityloxyd durch Addition von Ammoniak und das Zerfallen in diese beiden Componenten bei der Destillation:

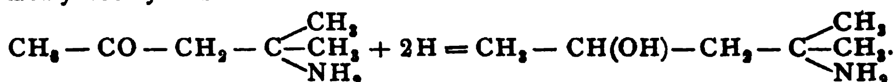


Auch die Oxydation, Reduction und das Verhalten zu salpetriger Säure stehen damit in Einklang. Durch Oxydation wird aus dem Diacetonamin neben Trioxymethylen hauptsächlich Ameisensäure, Essigsäure, Amidodimethylessigsäure und Amidodimethylpropionsäure gebildet:

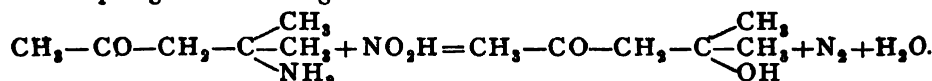




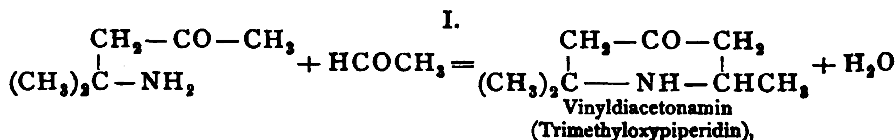
Von Natriumamalgam wird Diacetonamin zu Diacetonalkamin oder Amidotrimethylisobutylcarbinol reducirt:

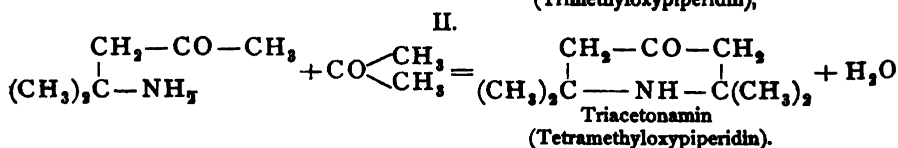


Salpetrige Säure erzeugt Diacetonalkohol:

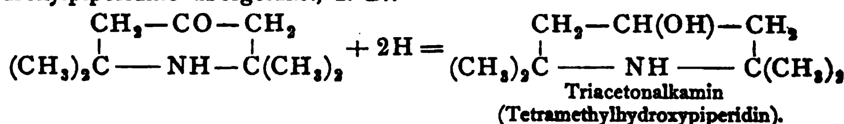


Durch Erwärmen von Diacetonamin mit Acetaldehyd (andere Aldehyde verhalten sich ebenso) oder mit Aceton entstehen unter Wasserabspaltung die Basen Vinyldiacetonamin, $C_8H_{15}NO$, und Triacetonamin, $C_9H_{17}NO$, welche sich als die Abkömmlinge eines Oxypiperidins, $\begin{matrix} CH_2-CO-CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-NH-CH_2 \end{matrix}$, darstellen.

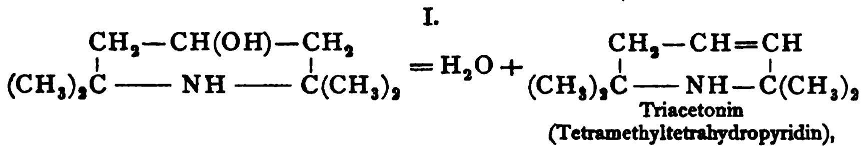


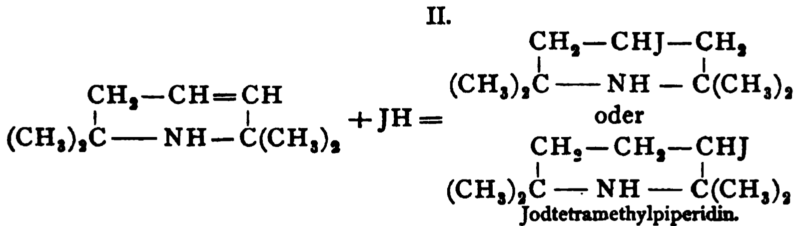


Diese Basen werden durch Reduction mit Natriumamalgam in Alkamine oder Hydroxylpiperidine übergeführt, z. B.:



Unter dem Einflusse von conc. Schwefelsäure verlieren die Alkamine 1 Mol. Wasser und bilden Acetonine, Derivate eines Tetrahydropyridins, welche durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zu Piperidinabkömmlingen reducirt werden, z. B.:





Diacetonamin, $CH_3COCH_2C(CH_3)_2NH_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton (46) (neben Triacetonamin und anderen Basen) und auf Mesityloxyd.

Zur Darstellung (49) wird Aceton mit Ammoniak gesättigt und einige Wochen hingestellt. Man übergiesst dann eine Quantität fein gepulverter Oxalsäure, welche zur Bildung des sauren Diacetonamins nöthig ist, mit einem dem Aceton gleichen Volumen Alkohol und lässt die ammoniakalische Lösung unter Vermeidnng von Erwärmen zufliessen. Die Mischung wird darauf destillirt, bis die Temperatur 77° beträgt und heiss filtrirt. Oxalsaures Ammonium bleibt zurück, während aus der erkalteten Lösung das oxalsaure Diacetonamin auskrystallisirt. Die auf dem Filter bleibende Salzmasse liefert durch Auskochen mit Alkohol eine weitere Menge des Salzes. Statt des oxalsauren kann auch das schwefelsaure Salz (46) dargestellt und isolirt werden. Die Salze werden zur Gewinnung der freien Base (46) mit concentrirter Natronlauge zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt und derselbe nach dem Trocknen mit festem Aetzkali abgedunstet.

Farblose, nach Ammoniak riechende, stark alkalische Flüssigkeit (46), leichter als Wasser. Mit Alkohol und Aether mischbar. In kaltem Wasser leichter als in heissem löslich. Zersetzt sich bei der Destillation in Mesityloxyd und Ammoniak. Durch Oxydation (50) mit Chromsäure entsteht Ameisensäure, Essigsäure, Trioxymethylen, Amidodimethylessigsäure und Amidodimethylpropionsäure. Durch Natriumamalgam wird Amidotrimethylisobutylcarbinol gebildet. Mit Aldehyden und Aceton verbindet es sich unter Wasseraustritt. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium (48) auf ein Salz des Diacetonamins entsteht Diacetonalkohol und Mesityloxyd. Durch Stehen mit Aetzkali geht das Diacetonamin in das Anhydrid (54), $C_{12}H_{24}N_2O$, über. Dasselbe bildet bei 83° schmelzende Krystalle, besitzt basische Eigenschaften und wird beim Kochen mit Wasser in Ammoniak, Diacetonamin und Mesityloxyd zerlegt.

Salze des Diacetonamins. Salzsaures Salz (46), $C_6H_{13}NO \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen. Zerfällt bei der Destillation (47) in Mesityloxyd und Chlorammonium. Platindoppelsalz, $(C_6H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, monokline Prismen. In Wasser leicht löslich, ebenso in kochendem Alkohol. Wird die siedende alkoholische Lösung mit wenig rauchender Salzsäure versetzt und dem Sonnenlichte ausgesetzt, so fällt Aether nach einiger Zeit ein Salz, $(C_6H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_2$, welches in rothen Prismen krystallisirt.

Schwefelsaures Salz (46), $(C_6H_{13}NO)_2SO_4H_2$. Farblose, flache Nadeln.

Saures oxalsaures Salz (51), $C_6H_{13}NO \cdot C_2O_4H_2 + H_2O$. Prismatische Krystalle. In kochendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Neutrales oxalsaures Salz (51), $(C_6H_{13}NO)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Dünne Tafeln. In kaltem Alkohol fast unlöslich.

Pikrinsaures Salz (51), $C_6H_{13}NO \cdot C_6H_3O(NO_2)_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

Methyldiacetonamin (52), $CH_3COCH_2C(CH_3)_2NHCH_3$, entsteht neben anderen basischen Verbindungen bei monatlichem Stehen von Aceton mit Methylamin. Die Reindarstellung

beruht auf der Umwandlung in das oxalsaure Salz und die Platindoppelverbindung. Die freie Base zerfällt direkt in Methylamin und Mesityloxyd.

Salzsaures Salz, $C_7H_{15}NO \cdot HCl$. Zerfliessliche Nadeln. — $(C_7H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Grosse, hellrothe, rhombische Prismen. 5½ Thle. in 100 Thln. Wasser von 20° löslich. $(C_7H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_2$. Tiefrothe Krystalle. — $C_7H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Kurze Prismen. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

Saures oxalsaures Salz, $C_7H_{15}NO \cdot C_2O_4H_2$. Kurze Prismen. In Alkohol etwas löslich. Neutrales oxalsaures Salz, $(C_7H_{15}NO)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Undeutliche, zerfliessliche Krystalle. In absolutem Alkohol sehr schwer löslich.

Pikrinsaures Salz. Gelbe Nadeln.

Dimethyldiacetonamin (52), $CH_3COCH_2C(CH_3)_2N(CH_3)_2$, entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen von Aceton mit Dimethylamin. Die freie Base zerfällt sofort in Dimethylamin und Mesityloxyd.

Salzsaures Salz, $C_8H_{17}NO \cdot HCl$. Sehr hygroskopisch und schwer krystallisirend. — $(C_8H_{17}NOHCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellrothe Tafeln, in Aether und Alkohol unlöslich. 1 Thl. in 19 Thln. Wasser löslich. — $\begin{matrix} C_8H_{17}NO \cdot HCl \\ CH_3H_2N \cdot HCl \end{matrix} PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. 4½ Thle. sind bei 30° in 100 Thln. Wasser löslich. — $C_8H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Zolllange, goldgelbe Nadeln. 0·68 Thle. sind bei 20° in 100 Thln. Wasser löslich.

Oxalsaures Salz, $C_8H_{17}NO \cdot C_2O_4H_2$. Zerfliessliche Krystalle.

Aethyldiacetonamin (53), $CH_3COCH_2C(CH_3)_2NHC_2H_5$, entsteht durch sechsstündiges Erhitzen von Aceton, welches mit Aethylamin gesättigt ist, auf 80°. Bei längerem Erhitzen wird das Aethyldiacetonamin unter Rückbildung von Aethylamin wieder zerstört. Die Base zerfällt bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Aethylamin und Mesityloxyd.

Eine dem Dimethylacetonamin analoge Base lässt sich aus dem Diäthylamin nicht darstellen.

Salzsaures Salz, $C_8H_{17}NO \cdot HCl$. Kleine, hygroskopische Nadeln, aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Flüssigkeit fällbar. Wird beim Erhitzen auf 100—105° in salzsaures Aethylamin und Mesityloxyd zersetzt. — $(C_8H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Lange, hellrothe, sechsseitige Tafeln. 1·14 Thle. sind bei 16° in 100 Thln. Wasser löslich. Wird seine Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht $(C_8H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_2$. Grosse, schwarzbraune Prismen, im durchfallenden Lichte kirschroth. 6·62 Thle. sind bei 21° in 100 Thln. Wasser löslich. — $C_8H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Citronengelbe, rhombische Tafeln.

Schwefelsaures Salz, $(C_8H_{17}NO)_2 \cdot SO_4H_2$. Weisse, zerfliessliche Krystalle.

Saures oxalsaures Salz, $C_8H_{17}NO \cdot C_2O_4H_2$. Strahlig, krystallinische Masse.

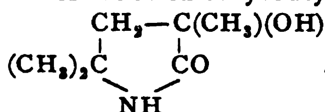
Neutrales oxalsaures Salz, $(C_8H_{17}NO)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Zerfliessliche Nadeln.

Pikrinsaures Salz, $C_8H_{17}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Blassgelbe Prismen.

Cyanwasserstoffdiacetonamin, Carbylodiacetonamin, $C_6H_{13}NO \cdot HCN = CH_3C(OH)(CN)CH_2C(CH_3)_2NH_2$. Das salzsaure Salz (55) entsteht neben dem isomeren salzsauren Nitrilodiacetonamin (56) bei zehnstündigem Erhitzen von salzsaurem Diacetonamin mit wässriger Blausäure auf 120°. Prismatische Krystalle. In Wasser leicht löslich, jedoch unter Abscheidung von Cyanwasserstoffsäure. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht Amidotrimethylbutyllactid, $C_7H_{13}NO_2$, und Amidotrimethyloxybuttersäure, $CH_3-C\begin{cases} OH \\ COOH \\ CH_2C(CH_3)_2NH_2 \end{cases}$.

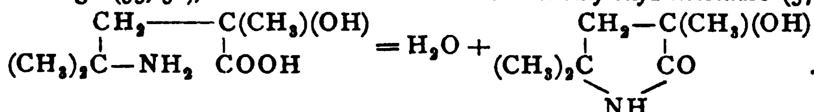
Nitrilodiacetonamin (56), $C_7H_{14}NO_2$, wird durch Natronlauge aus seinem salzsauren Salze, dessen Entstehung oben erwähnt wurde, in kleinen Nadeln abgeschieden. Schwer in Aether, leicht in Wasser löslich. Die Lösung zieht Kohlensäure an. Es wird von rauchender Kohlensäure selbst beim Erhitzen auf 110° nicht verändert; beim Kochen mit Baryt entstehen jedoch Amidotrimethylbutyllactid und Amidotrimethyloxybuttersäure.

Amidotrimethylbutyllactid, $C_7H_{13}NO_2$, Dioxytrimethylpyrrolin?,



. Dasselbe entsteht, ausser auf dem bereits ange-

führten Wege (55, 56), durch Erhitzen von Amidotrimethyloxybuttersäure (57, 58):



Bei 202° schmelzende Krystalle. In heissem Alkohol leicht, in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Aether schwer löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Durch Kochen mit Barytwasser entsteht Amidotrimethyloxybuttersäure (59). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das bei 158° schmelzende Chlorid $C_7H_{12}ONCl$. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° entsteht unter Wasserabspaltung

Anhydrodioxytrimethylpyrrolin (58), $C_7H_{11}NO$, welches in farblosen, bei 141·5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Siedet bei 240°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schwierig in Ligroïn und Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Vereinigt sich nicht mit Jodmethyl. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor oder durch Reduction mit Natrium entsteht

Oxytrimethylpyrrolin (58), $C_7H_{13}NO$. Bei 79·5° schmelzende Krystalle. Unzersetzt krystallisirbar. Siedet bei 220°. In Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, Ligroïn leicht löslich. Nitrosooxytrimethylpyrrolin, $C_7H_{12}NO \cdot NO$, krystallisirt in gelben, bei 98° schmelzenden Blättchen.

Trimethylpyrrolidin (58), $C_7H_{15}N$ (?). Durch Destillation des Oxytrimethylpyrrolins mit Zinkstaub dargestellt, ist ein gelb gefärbtes, dem Piperidin ähnlich riechendes, stark alkalisch reagirendes Oel. In Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung wird an der Luft roth.

Vinyldiacetonamin, Trimethyloxypiperidin, $\begin{matrix} & CH_2-CO-CH_2 & \\ & | \qquad\qquad | & \\ (CH_3)_2C & -NH- & CHCH_3 \end{matrix}$, entsteht neben Triacetonamin beim Kochen von Aceton (49, 60) mit Ammoniak bei Gegenwart von Aldehyd.

Zur Darstellung (61) wird eine Lösung von 1 Thl. saurem oxalsaurem Diacetonamin und 1 Thl. Paraldehyd in 5 Thln. Alkohol 50—60 Stunden am Rückflusskühler gekocht und das sich abscheidende, oxalsaure Vinyldiacetonamin von Zeit zu Zeit abfiltrirt. Erfolgt keine Abscheidung mehr, so wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem, dann mit heissem Alkohol behandelt, das ungelöst bleibende, oxalsaure Salz mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol gefällt. Die Base wird durch concentrirte Kalilauge abgeschieden.

Die anfangs flüssige Base (49) wird bei —15° fest und schmilzt dann bei 27°. Siedet bei 199—200°. Zerfliesst an der Luft.

Salzsaures Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NOHCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Flache Prismen. Schwefelsaures Salz, $(C_8H_{15}NO)_2SO_4H_2$. Mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Saures oxalsaures Salz, $(C_8H_{15}NO)_4(C_2O_4H_2)_3$. Mikroskopische Prismen. Neutrales Salz, $(C_8H_{15}NO)_2C_2O_4H_2$, ist in Alkohol schwer löslich.

Vinyldiacetonalkamin (61), $\begin{matrix} & CH_2-CH(OH)-CH_2 & \\ & | \qquad\qquad\qquad | & \\ (CH_3)_2C & -NH- & CHCH_3 \end{matrix}$, entsteht durch Reduction des vorigen mit Natriumamalgam. Weisse Krystallmasse, welche bei 123° schmilzt und grösstentheils unzersetzt destillirt. In Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwerer, in Aether schwer löslich. Die Salze mit Mineralsäuren krystallisiren gut. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Alkamin in

Vinyldiacetonin (61), $C_8H_{15}N$, übergeführt. Oel, welches betäubend, dem Coniin ähnlich riecht. Siedet unter 741 Millim. Druck bei 137°. In kaltem Wasser leichter, als in heissem löslich. Mit Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältniss mischbar.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_8H_{15}N\cdot HJ$. Kugelförmig vereinigte Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_8H_{15}N\cdot HBr$. Kleine Pyramiden.

Jodtrimethylpiperidin (61), $C_8H_{16}NJ$, entsteht beim Erhitzen von Vinyldiacetonin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150°. Krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 60° schmelzenden Prismen.

Valeraldiacetonamin (62), $\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2C - NH - CH\cdot CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$, aus oxalsaurem Diacetonamin und Valeraldehyd dargestellt, krystallisirt aus Aether in derben Nadeln, welche bei 15° erweichen und bei 21—22° schmelzen. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{21}NO\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Rothgelbe, bei 205° schmelzende Prismen. Oxalsaures Salz, $(C_{11}H_{21}NO)_2C_2O_4H_2$. Bei 193° unter Zersetzung schmelzende Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich.

Oenanthdiacetonamin (62), $\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2C - NH - CHC_6H_{13} \end{array}$, krystallisirt aus Aether in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 29·5° schmelzen. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether etc.

Benzaldiacetonamin (63, 64), $\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2C - NH - CHC_6H_5 \end{array}$, wird aus oxalsaurem Diacetonamin und Benzaldehyd dargestellt. Krystallisirt aus heissem Ligroïn in farblosen Tafeln, welche dem monoklinen System angehören. Schmilzt bei 61·2° und siedet bei 230° unter Zersetzung. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Salzsaures Salz, $C_{13}H_{17}NO\cdot HCl$. Krystalldrusen. Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{17}NO\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Krystalle, in Alkohol unlöslich. Schwefelsaures Salz, $(C_{13}H_{17}NO)_2\cdot SO_4H_2$. Kleine Krystalle. Oxalsaures Salz, $(C_{13}H_{17}NO)_2C_2O_4H_2$. Weisse Blättchen.

Benzdiacetonalkamin (64), $\begin{array}{l} CH_2-CHOH-CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ (CH_3)_2C - NH - CHC_6H_5 \end{array}$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Vorige dargestellt, ist ein dickes Oel.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{19}NO\cdot HCl$, bildet kleine Krystalle.

Benzaldiacetonin, $C_{13}H_{18}N$, aus dem vorigen mittelst Schwefelsäure dargestellt, ist ein unzersetzt destillirendes Oel. Bei —20° nicht fest.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_{13}H_{18}N\cdot HBr$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

o-Nitrobenzaldiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO\cdot NO_2$. Dickflüssiges, gelb gefärbtes Oel. Oxalsaures Salz, $(C_{13}H_{16}N_2O_3)_2\cdot C_2O_4H_2$. In heissem Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Krystalle. Platindoppelsalz schmilzt bei 193° unter Zersetzung.

m-Nitrobenzaldiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO\cdot NO_2$. Madeirafarbenes, dickflüssiges Oel. Platindoppelsalz schmilzt bei 203° unter Zersetzung.

p-Nitrobenzaldiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO\cdot NO_2$, krystallisirt aus Aether in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 142·5° schmelzen. Das Platindoppelsalz bildet flache, bei 218° unter Zersetzung schmelzende Prismen.

m-Amidobenzaldiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO\cdot NH_2$. Gelbes, dickflüssiges Oel. Das saure oxalsaure Salz schmilzt bei 113° unter Zersetzung.

p-Amidobenzaldiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO\cdot NH_2$. Gelb gefärbtes Oel. Das saure oxalsaure Salz ist krystallinisch.

p-Oxybenzaldiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO \cdot OH$. Das saure oxalsaure Salz, $C_{13}H_{17}NO_2 \cdot C_2O_4H_2$, krystallisirt in Prismen. Schmilzt bei 193° unter Zersetzung.

Anisdiacetonamin (62), $C_{13}H_{16}NO \cdot OCH_3$. Dickflüssiges Oel. Das oxalsaure Salz, $(C_{14}H_{19}NO_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$, krystallisirt in Blättchen. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

Cinnamdiacetonamin (62), $\begin{matrix} & CH-CO-CH_2 & \\ & | \quad\quad | & \\ (CH_3)_2C - NH - & CH-CH=CH-C_6H_5 & \end{matrix}$. Krystallisirt mit ½ Mol. Wasser in gelben, bei 49° schmelzenden Nadeln. Die wasserfreie Base ist flüchtig.

Triacetonamin, Tetramethyloxypiperidin, $\begin{matrix} CH_2-CO-CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2C - NH - C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Dasselbe entsteht durch längeres Kochen von Diacetonamin mit Aceton (46). Zur Reindarstellung (65) und Trennung von Diacetonamin benutzt man die geringe Löslichkeit des neutralen oxalsauren Salzes in heissem Wasser. In Bezug auf die Einzelheiten der Methode muss auf die Originalabhandlung (65) verwiesen werden. Das Triacetonamin (65) krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in quadratischen Tafeln, welche bei 58° schmelzen, aus trocknem Aether in wasserfreien, bei 34·6° schmelzenden Nadeln. Es hat einen schwach ammoniakalischen und an Campher erinnernden Geruch. Verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur und ist bei rascher Destillation ohne Zersetzung flüchtig. Löslich in Wasser und Aether. Reagirt schwach alkalisch. Wird durch Chromsäure zu Imidodimethylessigdimethylpropionsäure (50) oxydirt. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° entsteht Dihydropentacetonamin (66), $C_{15}H_{23}N$.

Salzsaures Salz (46), $C_9H_{17}NO \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol und Aether in prismatischen Krystallen. — $(C_9H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ (46). Dunkelgelbe Nadeln. Schwerer löslich als das entsprechende Diacetonaminsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 9·57 Thle. wasserfreies Salz. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Wird die alkoholische Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht $(C_9H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_2$. Dunkelrothe Nadeln oder fast schwarze, schiefrhombische Prismen.

Salpetersaures Salz (65), $C_9H_{17}NO \cdot NO_3H$. Wasserhelle, monokline Krystalle.

Schwefelsaures Salz (65), $(C_9H_{17}NO)_2 \cdot SO_4H_2$. Rhombische Prismen.

Chromsaures Salz (67), $(C_9H_{17}NO)_2CrO_4H_2$. Kleine, hellgelbe Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser entsteht das saure Salz, $(C_9H_{17}NO)_2H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Prismen, schwerer löslich als das vorige.

Essigsaures Salz (65). Krystallinisch.

Oxalsaures Salz (65). Neutrales Salz, $(C_9H_{17}NO)_2 \cdot C_2O_4H_2$. In kaltem und siedendem Wasser gleichmässig löslich. Saures Salz, $C_9H_{17}NO \cdot C_2O_4H_2$. Trikline Tafeln. Wird durch siedenden Alkohol in neutrales Salz und Oxalsäure zerlegt.

Weinsaures Salz (65), $(C_9H_{17}NO)_2 \cdot C_4O_6H_6$. Sechsseitige Tafeln.

Nitrosotriacetonamin (68), $C_9H_{16}(NO)NO$, entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf salzsaures Triacetonamin. Lange, bei 72—73° schmelzende Nadeln. Spec. Gew. = 1·14. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge (70) in Stickstoff, Phoron und Wasser. Beim Erwärmen mit Salzsäure (69) entsteht salzsaures Triacetonamin neben zwei Basen.

Triacetonalkamin, Tetramethylhydroxypiperidin,
$\begin{matrix} CH_2-CH(OH)-CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2C —— NH —— C(CH_3)_2 \end{matrix}$, entsteht neben Pseudo-Triacetonalkamin (71) durch Reduction von Triacetonamin mit Natriumamalgam, am leichtesten in saurer Lösung (72). Krystallisirt am besten aus Aether. Schmilzt bei 128·5° und sublimirt schon unter 100°. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung scheiden sich wasserhaltige Krystalle ab.

Salzsaures Salz, $C_9H_{19}NO \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Tafeln.

Platindoppelsalz, $(C_9H_{19}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser, wird durch salzsäurehaltigen Alkohol zersetzt.

Pseudotriacetonalkamin (71, 72), $C_9H_{19}NO$ oder $(C_8H_{16}NO)_x$, scheidet sich aus heissem Alkohol krystallinisch ab. Schmilzt gegen 180° und sublimirt dann langsam. In Wasser und Aether schwer löslich.

Platindoppelsalz, $(C_9H_{19}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$, bildet rhombische Krystalle.

Methyltriacetonalkamin (73), $C_9H_{18}NO \cdot CH_3$. Durch Erhitzen von 2 Thln. Jodmethyl, 3 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Triacetonalkamin auf 100° dargestellt, krystallisirt aus Wasser in wasserhaltigen, gegen 60° schmelzenden Blättchen. Schmilzt nach dem Entwässern über Phosphorsäureanhydrid bei 74°. In lauwarmem Wasser leicht löslich. Stark alkalisch. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich. Golddoppelsalz bildet gelbe Nadeln.

Triacetonin, Tetramethyltetrahydropyridin (72, 73),

$$\begin{array}{l} \quad CH_2-CH{=}CH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2C - NH - C(CH_3)_2 \end{array}$$

, entsteht durch 1½stündiges Erwärmen von 1 Thl. Triacetonalkamin mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Man destillirt nach dem Versetzen mit Kali mit Wasserdämpfen, führt die übergehende Base zur völligen Reinigung in das Bromhydrat über, zerlegt dieses mit concentrirter Kalilauge und entwässert die Base mit festem Kali und Bariumoxyd. Leicht bewegliche, dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter 740 Millim. Druck bei 146—147° siedet. Giftig. Mit Wasser entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat, welches beim Erwärmen zerlegt wird.

Salzsaures Salz, $C_9H_{17}N \cdot HCl$, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich. Golddoppelsalz, $C_9H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Bromwasserstoffsaures Salz, $C_9H_{17}N \cdot HBr$. Grosse Prismen. In kaltem Wasser schwer löslich.

Nitrosotriacetonin (72), $C_9H_{16}(NO)N$, aus dem schwefelsauren Salz und salpetrigsaurem Kalium dargestellt, krystallisirt aus Aether in gelblichen Tafeln. In Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol, Benzol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht intensiv nach Campher.

Methyltriacetonin (72), $C_9H_{16}N \cdot CH_3$, entsteht aus Methyltriacetonalkamin mit concentrirter Schwefelsäure. Betäubend riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Jodtetramethylpiperidin (72), $C_9H_{18}JN$. Das Jodhydrat entsteht durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Triacetonin mit Jodwasserstoff auf 150° und liefert mit Kali die Base. Farblose, bei 90° schmelzende Tafeln. Unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Dehydrotriacetonamin, $C_9H_{15}N$, entsteht neben Di- und Triacetonamin (75, 76) und kann aus den Mutterlaugen, welche von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins herrühren, gewonnen werden. Es bildet sich ferner neben anderen Basen beim Erhitzen von Aceton (77) und Acetamid oder Formamid mit Chlorzink auf 135—140° resp. 120°. Oel, dessen Siedep. zu 158° (76) und 162—163° (77) angegeben wird. Die Base und ihre Salze werden an der Luft sehr leicht braun. Die Base wird durch Natrium und Alkohol völlig reducirt unter Bildung eines bei 152° siedenden Produktes, vielleicht Tri- oder Tetramethylpiperidin (78).

Platinsalz (75), $(C_9H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schiefrhombische Prismen. In Wasser schwer löslich.

Triacetondiamin (74), $C_9H_{20}N_2O = CO\begin{smallmatrix} \diagup CH_2C(CH_3)_2NH_2 \\ \diagdown CH_2C(CH_3)_2NH_2 \end{smallmatrix}$, entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton, in etwas grösserer bei 4wöchentlichem Stehen eines Gemisches von Aceton, Schwefelkohlenstoff und conc. wässrigem Ammoniak und zwar neben einer schwefelhaltigen Base.

Seine Abscheidung und Reinigung beruht auf der Unlöslichkeit des sauren oxalsauren Salzes in Alkohol.

Dicke Flüssigkeit, löslich in Wasser, nicht leicht löslich in Aether.

Salzsaures Salz, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl$, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Wasser in salzsaures Triacetonamin und Chlorammonium.

Oxalsaures Salz. Neutrales, $C_9H_{20}N_2O \cdot C_2O_4H_2$. Kleine Krystalle oder flache Nadeln. In kochendem Alkohol fast unlöslich. In Wasser leichter löslich als das saure Salz, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2C_2O_4H_2 + H_2O$. Monokline Prismen. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether.

Acetonin, $C_9H_{18}N_2$, soll durch Einwirkung von Ammoniak (79) auf Aceton bei 100° und durch Stehen von sulfocarbaminsaurem Ammoniak (80) mit Aceton erhalten werden. Diese Angaben konnten jedoch von HEINTZ (81) nicht bestätigt werden.

Phosphorderivate des Acetons (82). Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Chloraluminium auf Aceton hat MICHAELIS eine als Diacetonphosphorchlorür bezeichnete Verbindung $C_6H_{10}O_2PCl$ dargestellt, welche er als ein Dimethylacetylderivat des hypothetischen Körpers

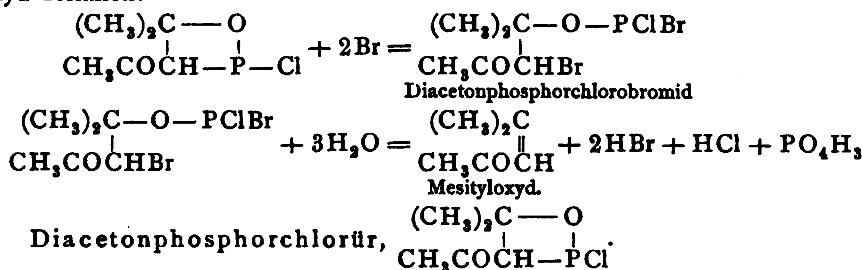
$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \quad\quad | \\ CH_2-P-Cl \end{matrix}$$

betrachtet, und welcher er dementsprechend die Formel

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-O \\ | \quad\quad | \\ CH_3COCH-P-Cl \end{matrix}$$

zulegt.

Die Anschauung über die Constitution dieses Körpers stützt sich hauptsächlich auf die Zersetzung der Additionsprodukte mit 2 Atomen Brom resp. Chlor, welche durch Wasser in Halogenwasserstoff, Phosphorsäure und Mesityloxyd zerfallen:



$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-O \\ | \quad\quad | \\ CH_3COCH-P-Cl \end{matrix} + 2Br = \begin{matrix} (CH_3)_2C-O-PClBr \\ | \\ CH_3COCHBr \end{matrix}$$

Diacetonphosphorchlorobromid

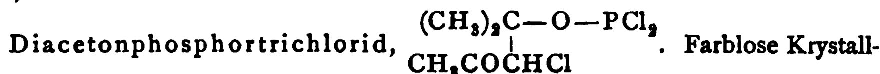
$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-PClBr \\ | \\ CH_3COCHBr \end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix} (CH_3)_2C \\ \| \\ CH_3COCH \end{matrix} + 2HBr + HCl + PO_4H_3$$

Mesityloxyd.

Diacetonphosphorchlorür, $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O \\ | \quad\quad | \\ CH_3COCH-PCl \end{matrix}$.

Zur Darstellung werden 80 Grm. sublimirtes Chloraluminium portionsweise und unter Abkühlung zu einem Gemisch von 500 Grm. Phosphortrichlorid mit 2½ Vol. käuflichem, durch Chlorcalcium vom Methylalkohol befreitem Aceton gesetzt. Man erhitzt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbade, behandelt den Rückstand mehrfach mit Petroleumäther, destillirt das Filtrat zuerst aus dem Wasserbade, dann durch direktes Erhitzen bis 130° und schüttelt den Rückstand wiederum mit Petroleumäther. Der hierbei ungelöst bleibende Theil kann zur Darstellung der Diacetonphosphinsäure benutzt werden; die ätherische Lösung wird zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum destillirt und der unter 100 Millim. Druck bei 154° übergehende Theil durch Abkühlen und Pressen zwischen Filtrirpapier gereinigt.

Farblose Krystallmasse, welche bei 35—36° schmilzt. Siedet unter 745 Millim. Druck bei 235°. Spec. Gew. = 1·209 bei 17·5°. Löslich in Aether und Ligroin. In Alkohol unter Bildung eines Aethers löslich. Durch Bromwasser wird Phosphorsäure abgespalten. Leitet man 1 Mol. Chlor oder Brom in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol. Diacetonphosphorchlorür in wasserfreiem Petroleumäther, so entstehen Trichlorid und Chlorobromid.



Diacetonphosphortrichlorid, $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-PCl_2 \\ | \\ CH_3COCHCl \end{matrix}$. Farblose Krystall-

masse, welche bei 115° schmilzt. In Ligroin und besonders in Aether leicht löslich. Beim Kochen mit wässrigem salpetersaurem Silber wird Chlorsilber, Phosphorsäure und Mesityloxyd gebildet.

Diacetonphosphorchlorobromid, $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-PClBr \\ | \\ CH_3COCHBr \end{matrix}$. Farblose, an der Luft schwach rauchende Krystallmasse, welche bei 142° schmilzt. In Petroleumäther schwer, in Aethyläther leichter löslich. Die Zersetzung durch Wasser wurde schon erwähnt.

Diacetonphosphinsäure (Isopropylacetonylphosphinsäure), $(CH_3)_2CH-CH\begin{matrix} \diagup PO(OH)_2 \\ \diagdown COCH_3 \end{matrix} + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Diacetonphosphorchlorür, $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O \\ | \quad\quad | \\ CH_3COCH-PCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \\ | \\ CH_3COCHPO(OH)_2 \end{matrix} + HCl$. Krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 63° schmelzen. Sie wird bei 100—110° wasserfrei. In Wasser und Alkohol sehr leicht, schwerer in Aether löslich. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt. Harte, zweibasische Säure.

Ammoniumsalz. 1. $C_6H_{11}O\cdot PO_2HNH_4$, Farblose Krystallmasse. 2. $(C_6H_{11}OPO_2)_2H(NH_4)_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Kaliumsalz. 1. $C_6H_{11}OPO_2HK$. Gummiartige Masse. 2. $C_6H_{11}O\cdot PO_2HK + C_6H_{11}OPO_2H_2$. Feine Nadeln.

Bariumsalz. 1. $C_6H_{11}O\cdot PO_2Ba + 6H_2O$. Rhombische Krystalle. In kaltem Wasser schwer löslich. 2. $(C_6H_{11}OPO_2)_2\cdot H_2Ba + 2H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Magnesiumsalz, $C_6H_{11}OPO_2Mg + 6H_2O$. Glänzende Blättchen.

Bleisalz, $C_6H_{11}OPO_2Pb$. Weisser Niederschlag. Das basische Salz, $C_6H_{11}OPO_2Pb + \frac{1}{2}PbO$, ist ebenfalls ein weisses Pulver.

Silbersalz, $C_6H_{11}OPO_2Ag_2$. Weisser Niederschlag.

Oximidodiacetonphosphinsäure, $(CH_3)_2CH-CH\begin{matrix} \diagup PO(OH)_2 \\ \diagdown C(NOH)CH_3 \end{matrix}$, entsteht durch sechsstündiges Kochen einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Säure mit 1 Mol. salzsauren Hydroxylamins und $\frac{1}{2}$ Vol. kohlensauren Natrons, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Farblose Krystalle, welche bei 169—170° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht, schwer in Aether löslich. Starke, zweibasische Säure. Die Darstellung eines Dioxims gelingt nicht.

Isopropylphosphincarbonsäure, $CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -CH_2PO(OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, entsteht durch Oxydation der Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure:



$$C_6H_{11}O_4P + 7O = C_4H_9O_5P + 2H_2O + 2CO_2.$$

Krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse.

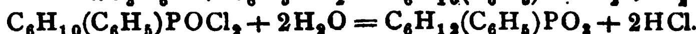
Bariumsalz, $(C_4H_6PO_5)_2Ba_3$. Glänzende, dünne Blättchen, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Silbersalz, $C_4H_6PO_5Ag_3$. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Diacetonphenylphosphinsäure (83), $(CH_3)_2CH-CH\begin{matrix} \diagup P\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ \diagdown COCH_3 \end{matrix} + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von Aceton und Phenylphosphorchlorür und Behandeln des Produktes mit Wasser:



$$2C_3H_6O + C_6H_5PCl_2 = C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + H_2O,$$



$$C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + 2HCl.$$

Lange, schmale Blättchen, welche bei 86° schmelzen. In kaltem Wasser und in Aether schwer, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich. Die Säure verliert bei 100° Krystallwasser und ist dann in Aether leicht löslich.

Silbersalz, $C_6H_{11}Ag(C_6H_5)PO_3$. Weisse, krystallinische Masse.

Diacetontolylphosphinsäure, $(CH_3)_2CH-CH\begin{matrix}\diagup P \begin{matrix}\diagup C_6H_4CH_3\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$, analog der vorigen aus p-Tolylphosphorchlorür dargestellt, krystallisirt in schmalen, glänzenden Blättchen, welche bei 102—103° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Silbersalz, $C_6H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$. Feine glänzende Nadeln.

Substitutionsprodukte des Acetons.

Chlorsubstitutionsprodukte (84). Monochloraceton, CH_3COCH_2Cl, entsteht durch Einleiten von Chlor in Aceton (84, 85, 86), durch Electrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (87), durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aceton, durch Behandlung von α-Epichlorhydrin (88), $CH_2Cl-CCl=CH_2$, mit conc. Schwefelsäure, durch Behandlung von Brom- resp. Chlorpropylen (89) mit Quecksilberoxyd und unterchloriger Säure.

Zur Darstellung (84, 86) wird am besten Chlor in Aceton geleitet, welches sich in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz befindet.

Bei 117—118° siedende Flüssigkeit (84), frisch destillirt ohne zu Thränen reizendem Geruch, welcher sich erst nach einiger Zeit einstellt. Spec. Gew. 1·158 bei 13°. Leicht löslich in Alkohol, Aether etc. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Aceton reducirt, durch Silberoxyd zu Ameisensäure, Essigsäure und Glycolsäure ovydirt. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einem gut krystallisirenden Salz, $C_3H_5ClO \cdot SO_3Na$ (99).

Unsymmetrisches Dichloraceton, $CH_3COCHCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor (90) auf Aceton und beim Kochen von Dichloracetessigester mit Salzsäure (163) oder Erhitzen desselben mit Wasser (91) auf 180°. Bei 120—121° siedendes Oel (84), welches die Augen angreift. Spec. Gew. = 1·326 bei 0° (100); 1·234 bei 15°. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium (84) zu dem Salz $C_3H_4Cl_2O \cdot SO_3Na + 3H_2O$. Kali liefert Ameisensäure und Essigsäure. Durch Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht Gährungsmilchsäure (101). Bei der Darstellung von Dichloraceton entsteht bisweilen ein polymeres, krystallinisches Produkt, welches durch mehrfache Destillation in unsym. Dichloraceton (92) zerfällt und mit Brom dasselbe Dichlordibromaceton (84) liefert wie dieses.

Symmetrisches Dichloraceton, $CH_2ClCOCH_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Aceton, durch Einwirkung von Chlorsilber auf sym. Dijodaceton (131) und durch Behandlung von α-Chlorallylchlorid, $CH_2=CCl-CH_2Cl$ (93), mit unterchloriger Säure. Das früher mit dem Dichloraceton für identisch gehaltene Oxydationsprodukt des Dichlorhydrins (94, 102) besitzt nach neueren Untersuchungen die Constitution (84) $CH_2Cl-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}Cl$. Weisse Nadeln, welche bei 42·5—43° schmelzen (131). Siedet bei 170—171° (93).

Trichloraceton. 1. CH_3COCCl_3, entsteht neben der isomeren Verbindung $CHClCOCH_2Cl_2$ (84) durch Einwirkung von Chlor auf Aceton. Bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Chlor auf citraconsaures und mesaconsaures (97) Natrium. Das aus Aceton dargestellte Trichloraceton bildet ein Hydrat (95, 96), $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$, welches in vierseitigen, bei 44° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Beim Einleiten von trockner Salzsäure in das geschmolzene

Hydrat entsteht das wasserfreie Produkt, welches nach einiger Zeit in Wasser lösliche Tafeln bildet. Siedet bei 170—172°. Beim Erhitzen mit Anilin und Kali tritt der Geruch nach Phenylcarbylamin (95) auf. Durch Behandlung mit Baryt (97), Aetzkali oder Ammoniak (84) entsteht Chloroform. 2. $CH_2ClCOCHCl_2$ (84) entsteht auch beim Erwärmen von Dichlorbromaceton, $CH_2BrCOCHCl_2$, mit Quecksilberchlorid. Siedet bei 172°. Giebt weder Chloroform noch Phenylcarbylamin.

Tetrachloraceton. 1. $CH_2ClCOCCl_3$, entsteht beim Behandeln von Aceton (84, 95, 103) mit Chlor. Es wird aus dem bei 170—190° siedenden Antheil dargestellt und von Trichloraceton durch Destillation unter vermindertem Drucke getrennt. Siedet bei 180—182° (84). Spec. Gew. (84) = 1·482 bei 17°. Es bildet ein Hydrat, $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$, welches in grossen, bei 38—39° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Einwirkung von Anilin und Kali entseht Phenylcarbylamin (95); Ammoniak (84) bildet Chloroform und Monochloracetamid. 2. $CHCl_2COCHCl_2$ (84) wird durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Dichlordibromaceton, $CHBr_2COCHCl_2$, mit Quecksilberchlorid dargestellt. Siedet bei 179—181°. Bildet ein bei 47—48° schmelzendes Hydrat. Vereinigt sich leicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Pentachloraceton (84, 204), $CHCl_2COCCl_3$, entsteht (neben Perchloraceton) durch Einleiten von trocknem Chlor in trocknes Aceton (84) im Sonnenlichte, durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Citronensäure (84) und bei der Destillation (98) von Chinasäure, Gallussäure und einigen anderen aromatischen Verbindungen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Siedet bei 192°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Spec. Gew. = 1·576 bei 14°. Löst sich bei 0° in der zehnfachen Menge Wasser und scheidet sich gegen 50—60° wieder aus. Das Hydrat, $C_3HCl_5O + 4H_2O$, bildet rhombische Tafeln, welche bei 15° schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind. Durch Ammoniak entsteht Dichloracetamid und Chloroform. Wird der durch Oxydation von Dichlorhydrin dargestellte Körper $C_3H_4Cl_2O$ mit Chlor behandelt, so entsteht ein mit dem Pentachloraceton isomeres Produkt C_3HCl_5O (84), welches bei 185° siedet und mit Ammoniak Trichloracetamid bildet.

Hexachloraceton (84, 204), CCl_3COCCl_3, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Citronensäure und auf Aceton im Sonnenlichte. Bei 202—204° siedendes Oel, welches in der Wärme einen unangenehmen Geruch besitzt und die Augen angreift. Wird bei niederer Temperatur fest und schmilzt bei —2°. Spec. Gew. = 1·744 bei 12°. Dampfdichte = 9·615. Wenig löslich in Wasser. Das Hydrat, $C_3Cl_6O + H_2O$, bildet Krystalle und ist ebenfalls in Wasser schwer löslich. Durch Ammoniak wird es in Chloroform und Trichloracetamid umgewandelt.

Monobromaceton (114), CH_3COCH_2Br, entsteht durch vorsichtige Einwirkung von Brom auf Aceton (114, 115); anderntalls entsteht das ungemein leicht zersetzliche Additionsprodukt, $CH_3COCH_3Br_2$. Zur Darstellung (115) leitet man 138 Grm. Brom mittelst eines trocknen Luftstromes durch 100 Grm. gut gekühltes Aceton. Heftig riechendes Oel, nicht unzersetzt flüchtig. Mit Wasserdämpfen geht es theilweise unzersetzt über. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton löslich. Spec. Gew. = 1·99. Mit Ammoniak entsteht eine krystallinische Verbindung (114). Durch kohlensaures Kali entsteht Acetonalkohol (115), CH_3COCH_2OH. Silberoxyd liefert eine glasige Säure, $C_{15}H_{18}O_7$ (115). Mit schwefligsaurem Natrium entsteht eine krystallinische Verbindung.

Dibromaceton. 1. $CH_3COCHBr_2$ (114) aus Aceton und Brom dargestellt,

ist eine heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2·5. 2. $CH_2BrCOCH_2Br$ (116) entsteht durch Einwirkung von Dijodaceton auf Bromsilber. Lange Nadeln. Schmilzt bei 24°. Nicht unzersetzt destillirbar.

Tetrabromaceton (117), $C_3H_2Br_4O$, entsteht neben Pentabromaceton beim Vermischen von 1 Thl. Aceton mit 15 Thln. Brom in der Kälte. Krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 42—43°.

Pentabromaceton, $CHBr_2COCBr_3$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Aceton (117), Citronensäure (118), Chelidonsäure (119) und Brenztraubensäure (120). Es bildet sich ferner beim Erwärmen von Phlorobromin (121), C_6HBr_9O, mit Alkohol. Rhombische Nadeln, welche bei 76° schmelzen. Ammoniak (121) erzeugt Dibromacetamid.

Hexabromaceton (122), CBr_3COCBr_3, durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Triamidophenol dargestellt, krystallisirt aus Chloroform in monoklinen Prismen, welche bei 107—109° schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether. Beim Lösen in Alkohol tritt theilweise Zersetzung ein. Nicht unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien entsteht Bromoform. Beim Ueberleiten von trocknem Ammoniak wird Bromoform und Tribromacetamid gebildet. Beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 150° entstehen Kohlensäure und Brompikrin. Natriumamalgam erzeugt Isopropylalkohol. Beim Erhitzen mit Harnstoff (123) entsteht gewöhnliche Cyanursäure.

Chlorbromaceton (124), $CH_2ClCOCH_2Br$, entsteht durch Oxydation von Chlorbromhydrin, $CH_2ClCH(OH)CH_2Br$, und bildet stechend riechende Krystalle. Schmilzt bei 34—35·5° und siedet bei 177—180°. Besitzt nach CLOËZ die Formel $CH_2Cl-CH-CHBr$ (84).



Dichlordibromaceton. 1. $CH_2ClCOCClBr_2$, entsteht durch Erhitzen (125, 126) von 3 Mol. Brom und 1 Mol. Dichlorhydrin mit dem halben Volumen Wasser auf 150°, durch Einwirkung von Brom auf sym. Dichloraceton (aus Dichlorhydrin), durch Kochen von Dichlordibromacetessigsäureäthylester (127) mit alkoholischer Salzsäure. Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol mit 4 Mol. Wasser und bildet dann bei 56° schmelzende, sechsseitige Tafeln. Durch Stehen über Schwefelsäure entsteht das wasserfreie Dichlordibromaceton, welches im Vacuum bei 140—141° siedet (126) und in Blättchen (125) krystallisirt, welche schon durch die Handwärme schmelzen. Durch Barythydrat (125) wird bereits in der Kälte Ameisensäure und Glycolsäure gebildet. Nach CLOËZ (84) sind die beschriebenen Körper keine Derivate des Acetons, sondern des Epichlorhydrins, $CH_2CH-CHCl$.



2. $CHCl_2-CO-CHBr_2$ (84) entsteht durch Einwirkung von Brom auf $CHCl_2COCH_3$. Siedet unter 25 Millim. Druck bei 120°. Spec. Gew. = 2·193. Wird auch durch Abkühlung nicht fest. Das Hydrat, $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$ (?), krystallisirt in hexagonalen Tafeln von unangenehmem Geruch. Wird bei gelinder Wärme zersetzt. Durch Ammoniak entsteht kein Chloroform.

Chlortribromaceton (84), $CH_2ClCOCBr_3$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Chloraceton. Siedet unter 25 Millim. Druck bei 130°, unter gewöhnlichem Drucke bei 215°. Spec. Gew. = 1·270. Reizt die Respirationsorgane. Das Hydrat, $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$, bildet Krystalle. Durch Ammoniak entsteht Bromoform und Chloracetamid. Durch Einwirkung von Brom auf Epichlorhydrin (128) bei 100° und durch längeres Erhitzen von Dichlorhydrin (125) mit Brom entstehen zwei isomere Verbindungen $C_3H_2ClBr_3O$. Das erste ist ein stechend riechendes Oel, welches ein bei 55° schmelzendes Hydrat, $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$, bildet, das zweite bildet rhombische Krystalle, welche bei 50° schmelzen. Nach CLOËZ (84) sind dieselben Abkömmlinge des Epichlorhydrins.

Trichlorbromaceton (84), CCl_3COCH_2Br, aus Trichloraceton und Brom dargestellt,

siedet bei 190°, unter 25 Millim. Druck bei 107°. Das Hydrat, $C_2Cl_2BrH_2O + 4H_2O$, bildet hexagonale Tafeln. Durch Ammoniak entsteht Chloroform und Bromacetamid.

Jodaceton, CH_3COCH_2J.

Zur Darstellung (129) lässt man ein Gemisch von 200 Grm. reinem Aceton, 100 Grm. Jod und 40 Grm. Jodsäure acht Tage stehen, kocht dann 2—3 Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und trocknet das als schwere Oelschicht zu Boden sinkende Jodaceton zuerst über Chlorcalcium, dann vor Licht geschützt im Vacuum.

Die Verbindung entsteht auch beim Behandeln von Chloraceton (130) mit conc. wässrigem Jodkalium. Schweres, selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbares Oel, welches die Schleimhäute, besonders die Augen, heftig angreift. Spec. Gew. = 2·17 bei 15°. Bräunt sich am Licht. Chlorsilber bildet Chloraceton. Durch Säuren wird es in symmetrisches

Dijodaceton (129), CH_2JCOCH_2J, umgewandelt, welches auch durch Einwirkung von wässrigem Jodkalium auf symmetrisches Dichloraceton (?) (131) und durch Einwirkung von Dreifach-Chlorjod auf Aceton entsteht:



$$3JCl_3 + 4CH_3COCH_3 = CH_2JCOCH_2J + 3CH_3COCH_2Cl + JCl + 5HCl.$$

Feine, weisse Nadeln, welche bei 61·5—62° schmelzen. Beim Erhitzen auf 120° entwickelt es bereits Joddämpfe und ist auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillirbar. Es besitzt einen stechenden, Augen und Nase stark reizenden Geruch. In kaltem Benzol, Aether und besonders Aceton reichlich löslich, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch Chlorsilber wird es in symmetrisches Dichloraceton umgewandelt.

Isonitrosoaceton, $CH_3COCH(NOH)$, entsteht beim Behandeln von Acetessigsäureäthyläther (132) mit salpetriger Säure.

Zur Darstellung (133) werden 4·5 Grm. Acetessigäther zu einer Lösung von 2·1 Grm. Kali in 80 Cbcm. Wasser gegeben, nach 24stündigem Stehen 2·5 Grm. Natriumnitrit, in 10 Cbcm. Wasser gelöst, hinzugesetzt, angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Silberglänzende Blättchen (132) oder Prismen, welche bei 65° schmelzen. Nicht unzersetzt destillirbar, jedoch mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt in in weissen Nadeln (134). Sehr leicht löslich in Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° wird es in Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak umgewandelt. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Ketin (134), $C_6H_8N_2$.

Silbersalz (134), $C_3H_4NO_2Ag$. Goldgelber Niederschlag, in der wässrigen Lösung mit Ammoniak und salpetersaurem Silber entstehend.

Methyläther (135), $CH_3COCH(NOCH_3)$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkoholische Lösung von 1 Mol. Natrium und Nitrosoaceton. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter geringer Zersetzung bei 115—116° (corr.) siedet, und bei — 15° nicht fest wird. In Wasser wenig löslich, mit Alkohol mischbar.

Aethyläther (135), $CH_3COCH(NOC_2H_5)$. Farblose, bei 130° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.

Chlornitrosoaceton (136), $C_3H_4ClO(NO)$, aus Chloraceton und rauchender Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in Prismen oder Täfelchen, welche bei 110° schmelzen. Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid (147) in Aceton entsteht ein stickstoffhaltiges Oel, welches beim Behandeln mit Salzsäure ebenfalls Chlornitrosoaceton liefert. Das Oxim schmilzt bei 171° unter Zersetzung.

Diisonitrosoaceton (146), $CH(NOH)COCH(NOH)$, entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf Acetondicarbonsäure, $CO\begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix}$. Glänzende, prismatische Krystalle, welche bei 143—144° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser,

Chloroform und Benzol schwer löslich. Wird beim Erwärmen der wässrigen Lösung in Blausäure, Kohlensäure und Wasser zerlegt. Durch Säuren wird es theils in ähnlicher Weise, theils unter Bildung von Hydroxylamin gespalten. Mit Alkalien entstehen beständige Salze.

Acetoxim, $CH_3C(NOH)CH_3$, aus Aceton und Hydroxylamin (112) dargestellt, bildet sehr flüchtige Prismen, welche bei 59—60° schmelzen. Siedet unter 728 Millim. Druck bei 134·8°. Riecht nach Chloral. In Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin sehr leicht löslich. Wird durch Salzsäure und saure Reductionsmittel in Aceton und Hydroxylamin gespalten.

Natriumsalz, $C_3H_6NO \cdot Na + C_2H_5OH$. Feine Krystallschuppen.

Salzsaures Salz, $C_3H_7NO \cdot HCl$. Bei 98—101° schmelzendes Pulver.

Acetoximsäure, Methylglyoxim, $CH_3C(NOH)CH(NOH)$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dichloraceton (163), $CH_3COCHCl_2$, und auf Nitrosoaceton (163, 164).

Zur Darstellung (163) werden 6 Mol. Hydroxylamin in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Soda versetzt, 1 Mol. Dichlor- oder Nitrosoaceton zugesetzt, nach 24 Stunden angesäuert und mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Prismen oder blumenkohlartige Warzen, welche bei 153° schmelzen. Sublimirbar. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und warmem Wasser leicht löslich. Wird von Alkalien leicht ohne Färbung gelöst Beim Kochen mit conc. Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Silbersalz, $C_3H_5AgN_2O_2$. Weisser Niederschlag.

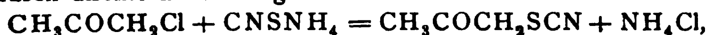
Diacetyläther (165), $CH_3C(NOCOCH_3)CH(NOCOCH_3)$, krystallisirt aus Ligroin in weissen, bei 56° schmelzenden Prismen.

Ketin (286), $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, entsteht durch Reduction von Nitrosoaceton mit Zinn und Salzsäure. Es werden ungefähr 10 Grm. der Nitrosoverbindung nach und nach zu dem Reductionsgemisch gegeben, mit viel Wasser verdünnt, bis zur beginnenden Bräunung eingedampft, mit Natronlauge gefällt und mit Aether ausgezogen. Intensiv alkaloïdartig riechendes Oel, welches unter starker Zersetzung gegen 170—180° siedet. Zweisäurige Base. $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ krystallisirt in goldgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen.

Cyanaceton (138), CH_3COCH_2CN, entsteht aus Chloraceton und Cyankalium, welches in absolutem Alkohol gelöst ist. Dunkelbraune, syrupartige Masse. In heissem Wasser löslich, in kaltem uulöslich. Beim Behandeln des Chloracetons mit wässrigem Cyankalium entsteht ein polymeres Cyanaceton (139), welches bei 166° schmelzende Krystalle bildet.

Rhodanaceton (140), CH_3COCH_2SCN. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Rhodanbarium auf eine alkoholische Lösung von Chloraceton. Geruchloses, wenig gefärbtes Oel, welches an der Luft tief roth wird. Selbst im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. = 1·209 bei 0°; 1·195 bei 20°. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge Rhodanammonium geht es grösstentheils in rhodanwasserstoffsaures

Rhodanpropimin (141), $CH_3C(NH)CH_2SCN$, über. Dasselbe entsteht auch durch direkte Einwirkung von Rhodanammonium auf Chloraceton:



$$CH_3COCH_2Cl + CNSNH_4 = CH_3COCH_2SCN + NH_4Cl,$$



$$CH_3COCH_2SCN + CNSNH_4 = CH_3C(NH)CH_2SCN \cdot HSCN + H_2O.$$

Zur Darstellung setzt man zu einer Lösung von 2 Thln. Rhodanammonium in 6 Thln. warmen, 90proc. Alkohol 1 Thl. Monochloraceton, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt vom ausge-

schiedenen Chlorammonium und verdunstet auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird in 4 Thln. kaltem Wasser gelöst, nach einigen Tagen von einem klebrigen Niederschlage abgegossen, mit Thierkohle entfärbt und das Rhodanat durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Base wird aus dem reinen Salz mit conc. Kalilauge abgeschieden, mit Aether ausgezogen, mit Aetzkali getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt.

Krystallinische, farblose Masse, welche bei 42° schmilzt und bei 231—232° unter geringer Zersetzung siedet. Siedet ohne Zersetzung unter 30—40 Millim. Druck. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung ist stark alkalisch.

Salpetersaures Salz, $C_4H_6N_2SHNO_3$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln. Detonirt oberhalb 200°.

Schwefelsaures Salz, $C_4H_6N_2S \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$. Kleine, weisse Nadeln.

Rhodanwasserstoffsaures Salz, $C_4H_6N_2S \cdot CNSH$. Blassgelbe Krystalle, welche bei 114—115° schmelzen. In Alkohol und heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht in kaltem Wasser.

Salzsaures Platindoppelsalz, $(C_4H_6N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbbraunes Pulver.

Jodmethylrhodanpropimin (141), $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CNCH_3 \cdot HJ \\ | \\ CH_2SCN \end{matrix}$. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Rhodanpropimin dargestellt, bildet braune, durchsichtige Flitter, welche bei 159·5° schmelzen. In 10 Thln. kaltem, in 2 Thln. heissem Wasser löslich.

Acetylrhodanpropimin (141), $CH_3C(NCOCH_3)CH_2SCN$, entsteht durch Erhitzen gleicher Mengen Acetanhydrid und Rhodanpropimin. Seideartige, diamantglänzende Nadeln, welche bei 134° schmelzen. In kaltem Wasser wenig löslich, leichter in verdünnten Säuren und Alkalien.

Schwefelderivate des Acetons

Duplothiaceton, $(C_3H_6S)_2$, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrisulfid (142) auf 6 Mol. Aceton (neben Oxythiaceton) (144) und durch Oxydation von Isopropylmercaptan (143) mit Chromsäure. Gelbes, in Wasser unlösliches Oel, welches bei 183—185° (corr.) siedet. Dampfdichte = 5·0787 (ber. = 5·114). Durch Natriumamalgam reducirt dasselbe zu Isopropylmercaptan (144), welches neben einer Verbindung $3C_6H_{10}S \cdot 2C_3H_6S$ entsteht.

Acetonäthylmercaptan (145), $(C_2H_5S)_2C{<}^{CH_3}_{CH_3}$, entsteht durch Einleiten von trockner Salzsäure in ein Gemisch von 1 Mol. Aceton und 2 Mol. Aethylmercaptan. Leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt siedet.

Keton, C_4H_8O. Methyläthylketon, $CO{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl (153) auf Acetylchlorid oder von Zinkmethyl (154) auf Propionylchlorid, durch Destillation von essigsaurem mit buttersaurem (155) oder propionsaurem (156) Calcium, und von rohem essigsaurem Calcium, durch Einwirkung von Zinknatrium (157) auf Jodmethyl und Acetanhydrid, durch Kochen von Methylacetessigäther (158) mit Schwefelsäure (Darstellungsmethode), endlich durch Oxydation von secundärem Butylalkohol (159). Aetherisch riechende Flüssigkeit, welche unter 739 Millim. Druck bei 78° siedet (156). Spec. Gew. = 0·824 bei 0°; 0·8063 bei 15·3°; 0·8045 bei 19·8°. Vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Wird zu Essigsäure oxydirt. Durch Natrium (156) entsteht das Pinakon, $C_8H_{16}(OH)_2$, und die Verbindung $C_8H_{14}O$.

Hexabrommethyläthylketon (160), $CBr_3COCH_2CBr_3$, entsteht durch Einwirkung unterbromiger Säure auf 2 Mol. α-Dibromäthylen, $CH_2 = CBr_2$. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Prismen, welche bei 89—90° schmelzen. Spec. Gew. = 2·88 bei 0°.

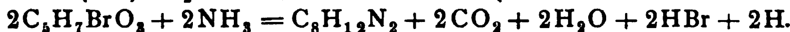
In kaltem Wasser fast unlöslich, reichlich in siedendem Alkohol und in Aether. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure. Durch Natriumamalgam und Salzsäure entsteht Methyläthylketon.

Isonitrosomethyläthylketon (132, 161), $CH_3COC(NOH)CH_3$, aus Methylacetessigäther und salpetrigsaurem Kalium dargestellt. Farblose Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 74° schmelzen. Siedet bei 185—186° (corr.). Dampfdichte = 3·51 (ber. 3·49). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger in Wasser. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° zerfällt die Verbindung in Ammoniak und Essigsäure. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird Essigsäure, Hydroxylamin und wenig Methyläthylacetoximsäure gebildet. Durch ein Gemisch von Ferridcyankalium und Kali wird es zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt.

Methyläther, $C_4H_6NO_2CH_3$, siedet bei 125°.

Methyläthylacetoximsäure, Dimethylglyoxim (162), $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$, dessen Entstehuug schon erwähnt ist, wird auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosomethyläthylketon dargestellt. Weisse Prismen, welche gegen 215° sublimiren. In Wasser schwer löslich.

Dimethylketin, $C_4(CH_3)_4N_2$, entsteht durch Reduction von Isonitrosomethyläthylketon (287, 288) mit Zinn und Salzsäure und beim Erhitzen von β-Bromlävulinsäure, $CH_3COCHBrCH_2COOH$, oder β-Hydroxylävulinsäure (289), $CH_3COCH(OH)CH_2COOH$, mit Ammoniak (neben anderen Verbindungen):



$$2C_5H_7BrO_3 + 2NH_3 = C_8H_{12}N_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2HBr + 2H.$$

Glänzende Prismen, welche bei 86° schmelzen. Siedet bei 190° ohne Zersetzung. In Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Hydrat (289), $C_8H_{12}N_2 + 3H_2O$, welches gegen 74—77° unter Wasserverlust schmilzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Brom liefert ein Additionsprodukt, welches das Brom nach und nach verliert. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht die Säure $C_4(CO_2H)_4N_2$. Die Base ist indifferent gegen NO_2 und Säurechloride. Schwache Base. Liefert zwei Reihen von Salzen, welche schon durch Ammoniak zersetzt werden.

Salzsaures Salz, $C_8H_{12}N_2HCl + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 91°. Giebt bei der Fällung mit Platinchlorid, $(C_8H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, orangerothe Nadeln.

Jodmethylat (289), $C_8H_{12}N_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 216° unter Zersetzung. Durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht das

Chlormethylat, $C_8H_{12}N_2 \cdot CH_3Cl$. Weisse, bei 105° schmelzende Nadeln.

Das Platindoppelsalz, $C_4(CH_3)_4{<}{NCH_3Cl \atop NHCl} + PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in orangerothen Prismen.

Diphenylderivat (289), $C_4(CH_3)_4N_2(C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von β-Bromlävulinsäure mit Anilin. Weisse, atlasglänzende Blätter, welche am Licht gelb werden. Schmilzt bei 107—108°. Siedet bei 281°.

Ketone, $C_5H_{10}O$. Methylpropylketon, $CO{<}{CH_3 \atop CH_2CH_2CH_3}$, entsteht durch Destillation von essigsaurem mit buttersaurem Calcium (149) durch Einwirkung von Butyrylchlorid (150) auf Zinkmethyl, durch Kochen von Aethylacetessigsäureäthyläther (151) mit Alkalien und durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (152), $CH_3CH(OH)C_3H_7$. Ein aus Valerylen, C_5H_8 (166), mit Bromquecksilber und Wasser erhaltenes Keton ist vielleicht mit jenem identisch. Siedepunkt wird zu 102° (corr.) (167), 105° (152) und 102·4° unter 762 Millim. Druck angegeben. Spec. Gew. = 0·828 resp. 0·8264 bei 0°; 0·81236 bei 15°; 0·80435 bei 25°. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu $C_5H_{10}O \cdot HSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$. Wird zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Durch Salpetersäure entsteht Dinitropropan (169).

Methylchlorpropylketon (168), $CO<^{CH_3}_{CHClCH_2CH_3}$, aus Chloräthylacetessigsäureäther mit Salzsäure dargestellt, siedet bei 130°.

Methyltrichlorpropylketon (170), $CO<^{CH_3}_{CH_2CH_2CCl_3}$, durch Oxydation von Methyltrichlorpropylcarbinol dargestellt, siedet bei 191—193° unter 743·8 Millim. Druck. Wird zu Kohlensäure, Essigsäure und Salzsäure oxydirt.

Isonitrosomethylpropylketon (171), $CO<^{CH_3}_{CH(NOH)CH_2CH_3}$, entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf Aethylacetessigäther. Prismen, welche bei 55° schmelzen. Siedet fast unzersetzt bei 183—187° (corr.). In Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht

Methylpropylacetoximsäure, Methyläthylglyoxim (191), $CH_3C(NOH)CH(NOH)C_2H_5$, weisse Nadeln, welche bei 170° schmelzen.

Natriumsalz, $C_5H_9NaN_2O_2$. Weisser, käsiger Niederschlag.

Diacetyläther (165), $CH_3C(NOCH_3CO)C(NOCH_3CO)C_2H_5$. Durchsichtige Prismen.

Methylisopropylketon, $CO<^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$. Dasselbe entsteht durch Destillation von essigsaurem mit isobuttersaurem Calcium (172), durch Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Zinkmethyl (173), durch Kochen von Dimethylacetessigsäureäther (174), $CH_3COC(CH_3)_2COOC_2H_5$, mit Kalilauge, durch Erhitzen von Amylenglycol (175), $CH_3CH(OH)C(OH)(CH_3)_2$, mit Salzsäure und Behandlung des Produktes mit Kalilauge, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylisopropenylcarbinol (176), $CH_2=C<^{CH(OH)CH_3}_{CH_3}$, und auf Isopropylacetylen (177), $CH\equiv C-CH(CH_3)_2$, durch Kochen von Trimethyläthylenbromid (178), $\begin{matrix}C(CH_3)HBr\\|\\C(CH_3)_2Br\end{matrix}$, mit Bleioxyd oder Wasser und durch Reduction von Mono- oder Dinitrocapronsäure (179), $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$, mit Zinn und Salzsäure. Campherartig riechende Flüssigkeit, welche unter 767·5 Millim. Druck bei 95·5° siedet. Spec. Gew. = 0·822 bei 0°; 0·8045 bei 19°. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Wird zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Das Acetoxim, $C(N\cdot OH)<^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$, siedet bei 157—158°.

Diäthylketon, $CO<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$. Dasselbe entsteht durch Destillation von propionsaurem Barium oder Calcium (180), durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid (153), durch Oxydation von Diäthylcarbinol (152), $CH(OH)<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$, und Diäthoxalsäure (182), $C(OH)(C_2H_5)_2COOH$, durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl (183), C_2H_5Na (?). Der Siedepunkt wird zu 101° (180) und 104° (152) angegeben. Siedep. = 102·7° unter 750 Millim. Druck (173). Spec. Gew. = 0·829 resp. 0·8335 bei 0°: 0·815 bei 17·5°; 0·183 bei 20°. In 24 Thln. Wasser löslich. Verbindet sich schwer mit saurem schwefligsaurem Natrium.

Wird zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink, entsteht aus dem Diäthylketon (185), Triäthylcarbinol, $COH(C_2H_5)_3$. Durch Salpetersäure entsteht Dinitroäthan, $CH_3CH(NO_2)_2$ (169).

Keton (184), $C_5H_{10}O$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromamylen (184) (Siedep. 115°). Siedet bei 76—81°. Spec. Gew. = 0·832 bei 0°.

Diäthylketin (288), $C_4(CH_3)_2(C_2H_5)_2N_2$, entsteht durch Reduction von Nitrosomethylpropylketon mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam.

Farbloses Oel von schwach narkotischem Geruche und alkalischer Reaction, welches bei 215—217° (corr.) siedet. Dampfdichte = 5·63 im Mittel (ber. 5·68). Bildet ein bei 42·5° schmelzendes Hydrat. Das Bromadditionsprodukt, $C_{10}H_{16}N_2Br_2$, ist sehr unbeständig.

Salzsaures Salz bildet leicht lösliche Krystalle. Platindoppelsalz, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, krystallisirt in morgenrothen Prismen. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$ (29°). Krystalle, in kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Ketone, $C_6H_{12}O$. Methylbutylketon, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2CH_2CH_2CH_3}$. Dasselbe entsteht durch Oxydation von Methylbutylcarbinol (186), $CHOH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2CH_2CH_2CH_3}$, und durch Verseifung von Propylacetessigäther (187), $CH_3COCH(C_3H_7)CO_2C_2H_5$. Siedet unter 755 Millim. Druck bei 127—127·5°. Spec. Gew. = 0·8298 bei 0°. Durch Oxydation mit Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht keine kohlenstoffreichere Säure als Buttersäure, bei 150° entsteht ausserdem eine Säure $C_5H_{10}O_2$.

Isonitrosomethylbutylketon (188), $CH_3COC(NOH)CH_2CH_2CH_3$. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf Propylacetessigäther dargestellt, krystallisirt in grossen, glasglänzenden, bei 49·5° schmelzenden Blättern.

Methylpropylglyoxim (165), $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_2CH_2CH_3$. Kleine, bei 168° schmelzende Nadeln.

Dipropylketin (290), $C_4(CH_3)_2(C_3H_7)_2N_2$, durch Reduction von Isonitroso-Methylbutylketon mit Zinn und Salzsäure dargestellt, ist ein narkotisch riechendes Oel, welches bei 235—240° unter Zersetzung siedet. Schwer in Wasser löslich. — $(C_{12}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Rothe Oktaëder. — $C_{12}H_{20}N_2 \cdot AgNO_3$. Krystalle. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Methylisobutylketon (189, 190), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2CH(CH_3)_2}$, entsteht durch Zerlegung des Isopropylacetessigäthers, $CH_3COCH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2C_2H_5$, mit Kalilauge. Nach Campher riechende Flüssigkeit, welche unter 745 Millim. Druck bei 115·5° siedet. Spec. Gew. = 0·8189 bei 0°; 0·8034 bei 19/0°. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Wird zu Isobuttersäure und Isopropylessigsäure oxydirt.

Isonitrosomethylisobutylketon (192), $CH_3COC(NOH)CH(CH_3)_2$, aus Isopropylacetessigäther mittelst salpetrigsaurem Natriums dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 75° schmelzenden Blättchen.

Methylpseudobutylketon, Pinakolin, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C(CH_3)_3}$, entsteht bei der Destillation von Pinakon (193), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2OH}{C(CH_3)_2OH}$, mit verdünnter Schwefelsäure, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Trimethylessigsäurechlorid (194), $(CH_3)_3C—COCl$, und bei der Destillation von isobuttersaurem Calcium (195). Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 105—105·5° (199) siedet. Spec. Gew. = 0·8265 bei 0°; 0·7999 bei 16°; 0·1727 bei 105/4°. Wird zu Trimethylessigsäure oxydirt. Durch Natriumamalgam wird es in Methylpseudopropylcarbinol und das Pinakon, $C_{12}H_{26}O_2$, übergeführt. Durch Einwirkung von Chlor entsteht Dichlorpinakolin (193), $C_6H_{10}Cl_2O$, welches bei 51° schmelzende Nadeln bildet. Siedet bei 178°.

Methylpseudobutylacetoxim (196), $C(NOH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C(CH_3)_3}$. Farblose, feine Nadeln, welche bei 74—75° schmelzen. In kaltem Wasser wenig, in heissem Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich.

Methyl-β-Butylketon (197, 198), $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$, aus Methyläthylacetessigsäureäthyläther dargestellt, ist ein farbloses Oel mit angenehmem Pfefferminzgeruch. Siedet bei 118°. Spec. Gew. = 0·8181 bei 14·5°. Wird zu Essigsäure und wahrscheinlich Methyläthylessigsäure oxydirt.

Aethylpropylketon, $CO\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown CH_2CH_2CH_3\end{matrix}$, entsteht durch Destillation von buttersaurem Calcium (200) für sich oder mit propionsaurem Calcium (201) und durch Einwirkung von Zinkäthyl (202) auf Butyrylchlorid. Siedet bei 122—124°. Spec. Gew. = 0·833 bei 0°. Wird zu Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure oxydirt.

Aethylisopropylketon (198), $CO\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown CH(CH_3)_2\end{matrix}$, aus Zinkäthyl und Isobutyrylchlorid dargestellt, siedet bei 113·8—114° unter 745 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·830 bei 0°; 0·814 bei 18/0°. Wird zu Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure und Aceton oxydirt.

Keton, $C_6H_{12}O$ (203). Durch Behandlung von Dichlorhexylen mit Schwefelsäure dargestellt, siedet bei 125°. Spec. Gew. = 0·8343.

Ketone, $C_7H_{14}O$. Methylamylketon (204), $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3\end{matrix}$, entsteht durch Oxydation von Methylamylcarbinol und siedet bei 150—152°. Wird zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.

Methylisoamylketon, $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2CH_2CH(CH_3)_2\end{matrix}$, entsteht bei der Destillation von essigsaurem mit isobutylessigsaurem Calcium (205), durch Oxydation von Methylisoamylcarbinol (206), durch Einwirkung von Zinkamyl (207) auf Chloracetyl und von Zinkmethyl (207) auf Isobutylessigsäurechlorid und durch Zerlegung des Isobutylacetessigäthers (208). Siedet bei 144—144·5° unter 752 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·8288 bei 0°; 0·8175 bei 17·2°. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Wird zu Isopropyl- und Isobutylessigsäure oxydirt.

Isonitrosomethylisoamylketon (164), $CH_3COCH(NOH)CH_2CH(CH_3)_2$, aus Isobutylacetessigäther und Natriumnitrit dargestellt, krystallisirt in leicht sublimirbaren Blättchen. Schmp 42°. Durch Zinn und Salzsäure entsteht das bei 242—244° siedende Ketin, $C_{14}H_{24}N_2$.

Methylpseudoamylketon (209), $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2CH(CH_3)_2\end{matrix}$, durch Oxydation von Isodibutylen dargestellt, siedet bei 125—130°. Wird zu Essigsäure und Trimethylessigsäure oxydirt.

Methylpropylaceton (210), $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH(CH_3)(C_3H_7)\end{matrix}$, aus Methylpropylacetessigäther dargestellt, siedet bei 142—147°.

Diäthylaceton (151), $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH(C_2H_5)_2\end{matrix}$, aus Diäthylacetessigäther dargestellt, siedet bei 137·5—139°. Spec. Gew. = 0·8171 bei 22°.

Aethyldimethylaceton (211), $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C(C_2H_5)(CH_3)_2\end{matrix}$, aus Zinkmethyl und Aethyldimethylessigsäurechlorid dargestellt, siedet bei 131·5—132·5°. Spec. Gew. = 0·842 bei 0°; 0·825 bei 21°. Wird zu Essigsäure und Aethyldimethylessigsäure oxydirt.

Aethylisobutylketon (198), $CO\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown CH_2CH(CH_3)_2\end{matrix}$, aus Zinkäthyl und Isopropylessigsäurechlorid dargestellt, siedet unter 735 Millim. Druck bei 134·7—135°.

Spec. Gew. = 0·829 bei 0°; 0·815 bei 15/0°. Wird zu Essig-, Propion-, Isobutter-, Isopropylessigsäure, Dimethacrylsäure und Aceton oxydirt.

Aethylpseudobutylketon (211), $CO<^{C_2H_5}_{C(CH_3)_3}$, aus Zinkäthyl und Trimethylessigsäurechlorid dargestellt, ist ein nach Campher und Minze riechendes Oel, welches bei 125·5—126° siedet. Spec. Gew. = 0·831 bei 0°; 0·810 bei 21°. Wird zu Essigsäure und Trimethylessigsäure oxydirt.

Dipropylketon, Butyron, $CO<^{CH_2CH_2CH_3}_{CH_2CH_2CH_3}$, entsteht durch Einwirkung von Zinkpropyl (212) auf Butyrylchlorid, durch Oxydation von Dipropylcarbinol (212) und durch Destillation von buttersaurem Calcium (213). Siedepunkt wird zu 141—142·5° und 144° angegeben. Spec. Gew. = 0·8995 bei 20°. Wird zu Buttersäure und Propionsäure oxydirt. Salpetersäure führt das Keton in Nitropropionsäure (213) über.

Dipropylacetoxim (217), $CH_3CH_2CH_2C(NOH)CH_2CH_2CH_3$, ist ein farbloses, bei 190—195° siedendes Oel. Der Acetyläther ist ebenfalls flüssig.

Diisopropylketon, $CO<^{CH(CH_3)_2}_{CH(CH_3)_2}$, entsteht durch Destillation von isobuttersaurem Calcium (214) und durch Oxydation von Diisopropyloxalsäure (215). Siedet bei 124—126°. Spec. Gew. = 0·8254 bei 17°. Wird zu Kohlensäure, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsprodukte (195).

$C_7H_{13}ClO$ siedet bei 141—142°.

$C_7H_{12}Cl_2O$ siedet bei 175—176°.

$C_7H_{11}Cl_3O$ siedet nicht unzersetzt bei 228—229°.

Diisopropylacetoxim (216, 217), $(CH_3)_2CHC(NOH)CH(CH_3)_2$. Farbloses, bei 180—185° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt. Schmilzt bei +6—8°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein Acetäther, welcher beim Erwärmen ein noch nicht untersuchtes Oel und das mit dem Oxim isomere Isopropylisobuttersäureamid, $(CH_3)_2CH$ $CONHCH(CH_3)_2$, liefert.

Keton, $C_7H_{14}O$ (218), entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oenanthyliden. Siedet unter 759·2 Millim. Druck bei 145—150°. Wird zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.

Ketone, $C_8H_{16}O$. Methylhexylketon, $CO<^{CH_3}_{C_6H_{13}}$, entsteht durch Destillation von essigsaurem mit önanthsaurem Calcium (229) und bei der Destillation von ricinusölsaurem Natrium (288) mit Aetznatron. Oel, dessen Geruch an Bananen erinnert. Siedet unter 752·7 Millim. Druck bei 172·6—173·1° (230); unter 754·8 Millim. Druck bei 172·3—172·6° (231). Spec. Gew. = 0·8185 bei 20/4° (230); 0·68435 bei 172·3/4° (231). Wird zu Oenanthsäure oxydirt. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium.

Ein Methylhexylketon (232) unbekannter Constitution entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Natrium und Natriumisoamylat im Kohlenoxydstrome. Siedet bei 208—210° (corr.). Spec. Gew. = 0·8430 bei 15°.

Aethylamylpinakolin, $CO<^{C_2H_5}_{C(CH_3)_2C_2H_5}$, wird aus Zinkäthyl und Dimethyläthylessigsäurechlorid und durch Kochen des Pinakons, $(CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$, mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Siedet bei 150·5—151·5°. Spec. Gew. = 0·845 bei 0°; 0·829 bei 21°. Wird zu Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure oxydirt.

Propylisobutylketon, $CO<^{C_3H_7}_{C_4H_9}$, aus Zinkpropyl und Isovaleriansäure-

chlorid dargestellt, siedet unter 750 Millim. Druck bei 155°. Spec. Gew. = 0·831 bei 0°; 0·813 bei 22/0°. Wird zu Propionsäure und Isovaleriansäure oxydirt. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium.

Methylbutyron (235), bei der Destillation von buttersaurem Calcium entstehend, siedet bei 180°.

Ketone aus Diisobutylglycol (236). Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glycol, $(CH_3)_2CHCH(OH)CH(OH)CH(CH_3)_2$, entstehen zwei Ketone, von denen das dünnflüssige bei 120—122°, das andere dickflüssige bei 160—162° siedet.

Keton aus Diisobutylhydrat (237), $C_8H_{17}OH$, siedet bei 159—161°. Spec. Gew. = 0·865 bei 14°.

Ketone, $C_9H_{18}O$. Beim Erhitzen von Buttersäure mit Zinkstaub entsteht ein Keton, $C_9H_{18}O$, von unbekannter Constitution. Siedep. 192—195°.

Isovaleron (219), $CO[CH_2CH(CH_3)_2]_2$, entsteht, neben Isovaleraldehyd als Hauptprodukt, bei der Destillation von isovaleriansaurem Kali und siedet bei 181—182°. Spec. Gew. = 0·833 bei 20°.

Propyldiäthylmethylketon (220), $CO\begin{smallmatrix}\diagup C_3H_7 \\ \diagdown CH(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}$ (?), entsteht beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über Natriumäthylat und -acetat bei 205°. Siedet zwischen 180 und 190°.

Dipropylaceton (221), $CO\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH(C_3H_7)_2\end{smallmatrix}$, entsteht aus Dipropylacetessigsäureäther. Siedet bei 173—174°.

Ketone, $C_{10}H_{20}O$. Methylnormaloctylketon, $CO\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_8H_{17}\end{smallmatrix}$, ist aus Heptylacetessigsäureäthyläther (222) und durch Destillation von essigsaurem mit pelargonsaurem Barium (223) dargestellt. Riecht nach Erdbeeren resp. Apfelsinen. Schmp. + 3·5°. Siedet unter 100 Millim. Druck bei 142°, unter 760 Millim. Druck bei 211°. Spec. Gew. = 0·8379 bei 3·5°; 0·8247 bei 20°.

Methyloctylketon (224), $CO\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_8H_{17}\end{smallmatrix}$, aus Secundär-Heptylacetessigäther dargestellt, siedet bei 196—198°.

Propylhexylketon (225), $CO\begin{smallmatrix}\diagup C_3H_7 \\ \diagdown C_6H_{13}\end{smallmatrix}$, durch Oxydation von Propylhexylcarbinol dargestellt, erstarrt zu nadelförmigen Krystallen. Schmp. —9·5—9°. Siedet bei 206—207°. Wird zu Essigsäure von Oenanthsäure oxydirt.

Isopropylhexylketon (226), $CO\begin{smallmatrix}\diagup C_3H_7 \\ \diagdown C_6H_{13}\end{smallmatrix}$, entsteht aus isobuttersaurem und önanthsaurem Calcium. Siedet bei 200—210°. Spec. Gew. = 0·841 bei 17°. Wird zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure oxydirt.

Methylpropylpinakolin (227), $CO\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C(C_3H_7)_2CH_3\end{smallmatrix}$ od. $CO\begin{smallmatrix}\diagup C_3H_7 \\ \diagdown C(CH_3)_2C_3H_7\end{smallmatrix}$, entsteht durch Kochen von Methylpropylpinakon mit verdünnter Schwefelsäure. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche nach Campher riecht. Siedet bei 182—187°.

Ketone, $C_{11}H_{22}O$. Methylnonylketon, $CO\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_9H_{19}\end{smallmatrix}$, findet sich im Rautenöl (238) *(Ruta graveolens)*. Entsteht aus Octylacetessigäther (239) und durch Destillation von essigsaurem mit caprinsaurem Calcium (240). Erstarrt bei + 6° zu weissen Krystallen und schmilzt erst wieder gegen + 15°. Siedet bei 224—226°. Spec. Gew. = 0·8295 bei 17·5°; 0·8268 bei 20°. Wird zu Essigsäure und Pelargonsäure oxydirt. Mit Hydroxylamin entsteht Methylnonylacetoxim

(241), $OHN=C<^{CH_3}_{C_9H_{19}}$, welches in blendend weissen, bei 42° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Capron (242), $CO(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$, entsteht bei der Destillation von capronsaurem Calcium. Bei 14·5° schmelzende Blätter. Siedet bei 226·3 (corr.) Spec. Gew. = 0·8262 bei 20; 0·8195 bei 40°.

Ketone, $C_{12}H_{24}O$. Methyldecylketon (244), $CO<^{CH_3}_{C_{10}H_{21}}$, durch Destillation von essigsaurem und undecylsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 21°, siedet bei 177—178° unter 100 Millim. Druck; bei 246—247° unter 760 Millim. Druck. Wird zu Essigsäure und Caprinsäure oxydirt.

Methyl-β-Butylpinakon (243), liefert beim Kochen mit Schwefelsäure anscheinend zwei isomere Ketone, $C_{12}H_{24}O$.

Ketone, $C_{13}H_{26}O$. Dihexylketon (245), $CO<^{C_6H_{13}}_{C_6H_{13}}$, entsteht beim Stehen von Oenanthol mit Kalk und durch Destillation von oenanthsaurem Calcium. Grosse, bei 30° schmelzende Blätter. Siedet bei 253—254°.

Methylundecylketon (240), $CO<^{CH_3}_{C_{11}H_{23}}$, aus essigsaurem und laurinsaurem Barium dargestellt, bildet bei 28° schmelzende Krystalle. Siedet bei 191·5 unter 100 Millim. Druck, bei 262·5—263° unter 760 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·8229 bei 28°. Wird zu Essigsäure und Undecylsäure oxydirt.

Keton (232), $C_{13}H_{26}O$, von unbekannter Constitution, wird beim Erhitzen von essigsaurem Natrium und Natriumisoamylat im Kohlenoxydstrom erhalten. Siedet bei 265—275°. Spec. Gew. = 0·8870 bei 15°.

Ketone, $C_{14}H_{28}O$. Methyldodecylketon (244), $CO<^{CH_3}_{C_{12}H_{25}}$, aus essigsaurem und tridecylsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 33—34° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 205—206. Wird zu Essigsäure und Laurinsäure oxydirt.

Amylvaleron (220), $CO<^{C_4H_9}_{C_9H_{19}}$, entsteht beim Erhitzen von Natriumamylat im Kohlenoxydstrome. Siedet bei 208—209°. Spec. Gew. = 0·845 bei 12°.

Ketone, $C_{15}H_{30}O$. Diheptylketon (247), $CO<^{C_7H_{15}}_{C_7H_{15}}$, durch Destillation von caprylsaurem Barium dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 40° und siedet bei 178°.

Methyltridecylketon (244), $CO<^{CH_3}_{C_{13}H_{27}}$, aus essigsaurem und myristinsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 39° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 219°. Spec. Gew. = (246) 0·8182 bei 39°. Wird zu Essigsäure und Tridecylsäure oxydirt.

Keton, $C_{16}H_{32}O$. Methylmyristylketon (244), $CO<^{CH_3}_{C_{14}H_{29}}$, aus essigsaurem und pentadecylsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 43—43·5° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 230—231. Wird zu Myristinsäure und Essigsäure oxydirt.

Ketone, $C_{17}H_{34}O$. Methylpentadecylketon (244), $CO<^{CH_3}_{C_{15}H_{31}}$, aus essigsaurem und palmitinsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 48° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 242°. Spec. Gew. = 0·8140 bei 48°. Wird zu Essigsäure und Pentadecylsäure oxydirt.

Methyldiheptylcarbinketon (222), $CO\langle{}^{CH_3}_{CH(C_{17}H_{35})_2}$, aus Diheptylacetessigäther dargestellt, siedet bei 300—304. Bei —18° nicht erstarrend. Spec. Gew. = 0·820 bei 17°.

Keton, $C_{18}H_{36}O$. Methylpalmitylketon (244), $CO\langle{}^{CH_3}_{C_{16}H_{33}}$, aus essigsaurem und margarinsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 51—52° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 251—252°. Wird zu Essigsäure und Palmitinsäure oxydirt.

Ketone, $C_{19}H_{38}O$. Dinonylketon (248), Caprinon, $CO\langle{}^{C_9H_{19}}_{C_9H_{19}}$, aus caprinsaurem Kalk dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 58° schmelzenden Blättchen. Siedet fast unzersetzt bei oberhalb 350°.

Methylmargarylketon (244), $CO\langle{}^{CH_3}_{C_{17}H_{35}}$, aus essigsaurem und stearinsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 55·5° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 262·5°. Spec. Gew. = 0·8108 bei 55·5°. Wird zu Essigsäure und Margarinsäure oxydirt.

Dioctylaceton (239), $CO\langle{}^{CH_3}_{CH(C_8H_{17})_2}$, aus Dioctylacetessigäther dargestellt, siedet bei 225—230°.

Keton, $C_{20}H_{40}O$. Hexyltridecylketon (249), $CO\langle{}^{C_6H_{13}}_{C_{13}H_{27}}$, aus heptylsaurem und myristylsaurem Barium dargestellt, ist eine hochschmelzende Substanz, welche unter 11 Millim. Druck bei 210—211° siedet.

Keton, $C_{22}H_{44}O$. Hexylpentadecylketon (249), $CO\langle{}^{C_6H_{13}}_{C_{15}H_{31}}$, aus heptylsaurem und palmitinsaurem Barium dargestellt, ist krystallinisch und siedet unter 100 Millim. Druck bei 231°.

Keton, $C_{23}H_{46}O$. Lauron (249), $CO\langle{}^{C_{11}H_{23}}_{C_{11}H_{23}}$, aus laurinsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 69°. Spec. Gew. = 0·8036 bei 69°; 0·8024 bei 70·7; 0·7888 bei 96·9°.

Keton, $C_{24}H_{48}O$. Hexylmargarylketon (249), $CO\langle{}^{C_6H_{13}}_{C_{17}H_{35}}$, aus heptylsaurem und stearinsaurem Barium dargestellt, siedet unter 100 Millim. Druck bei 248°.

Keton, $C_{27}H_{54}O$. Myriston (249), $CO\langle{}^{C_{13}H_{27}}_{C_{13}H_{27}}$, aus myristinsaurem Barium dargestellt, krystallisirt in silberglänzenden, bei 76·3° schmelzenden Blättchen. Spec. Gew. = 0·8013 bei 76·3°; 0·7968 bei 80·8°; 0·7922 bei 90·9°. Mit Hydroxylamin entsteht das bei 51° schmelzende, amorphe Myristoxim, $CNOH\langle{}^{C_{13}H_7}_{C_{13}H_{17}}$.

Keton, $C_{31}H_{62}O$. Palmiton (249), $CO\langle{}^{C_{15}H_{31}}_{C_{15}H_{31}}$, aus palmitinsaurem Barium dargestellt, krystallisirt in silberglänzenden, bei 82·8° schmelzenden Blättchen. Spec. Gew. = 0·7997 bei 82·8°; 0·7947 bei 90·9°. Liefert bei der Oxydation Myristinsäure, Buttersäure, Essigsäure etc. Durch Brom entsteht bei 55° schmelzendes Dibrompalmiton (250).

Keton, $C_{35}H_{70}O$. Stearon (249, 251), $CO\langle{}^{C_{17}H_{35}}_{C_{17}H_{35}}$, aus stearinsaurem Barium dargestellt, schmilzt bei 88·4°. Spec. Gew. = 0·7979 bei 88·4°,

0·7932 bei 95°. Brom bildet bei 72° schmelzendes Dibromstearon. Stearoxim, $CNOH\begin{smallmatrix}C_{17}H_{35}\\C_{17}H_{35}\end{smallmatrix}$, schmilzt bei 62°. Amorph.

Keton, $C_{53}H_{106}O$. Cerotinon (252), $CO\begin{smallmatrix}C_{26}H_{53}\\C_{26}H_{53}\end{smallmatrix}$, entsteht bei der Destillation von Cerotinsäureäthyläther und bildet weisse, bei 97° schmelzende Blättchen.

Ketone: $C_nH_{2n-2}O$.

Ketone, C_5H_8O. Acetyltrimethylen (253), $CH_3COCH\begin{smallmatrix}\diagup\ \diagdown\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$, entsteht durch längeres Erhitzen von Acetyltrimethylencarbonsäure, $CH_3CO-C-COOH$ (mit $\begin{smallmatrix}\diagup\ \diagdown\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$), auf 200°. Farbloses Oel, welches unter 720 Millim. Druck bei 112—113° siedet. Polymerisirt sich leicht. Constitution: siehe Ber. 19, pag. 2561.

Ein zweites Keton, C_5H_8O (254), findet sich im rohen Holzöle. Es siedet bei 129—130° und verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium.

Ketone, $C_6H_{10}O$.

Mesityloxyd, Isopropylidenaceton, $CO\begin{smallmatrix}CH_3\\CH=C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. Dasselbe wird aus 2 Mol. Aceton unter Wasseraustritt gebildet, welches durch conc. Schwefelsäure (255), Kalk (256), Zinkalkyle (257) und Salzsäure (255) bewirkt werden kann. Diacetonamin (46) zerfällt beim Erhitzen in Mesityloxyd und Ammonsalz. Wird ein Diacetonaminsalz mit salpetrigsaurem Salz (51, 258) behandelt, so entsteht neben Diacetonalkohol, Mesityloxyd. Die Salze der Oxymesitencarbonsäure (259), $C_6H_8\begin{smallmatrix}OH\\COOH\end{smallmatrix}$, und Oxymesitendicarbonsäure (259), $C_6H_7\begin{smallmatrix}OH\\(COOH)_2\end{smallmatrix}$, zerfallen sehr leicht unter Abspaltung von Carbonaten in Mesityloxyd.

Zur Darstellung (260) bleibt mit Salzsäure gesättigtes Aceton etwa drei Wochen stehen, darauf wird mit Wasser gewaschen und das Oel portionsweise mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge geschüttelt. Das Oel wird über Kreidestücken im Dampfstrom destillirt, nochmals zur Entfernung von chlorhaltigen Produkten mit wenig alkoholischem Kali geschüttelt und fractionirt. Das Destillat von 126—140° liefert Mesityloxyd, von 180—200° Phoron.

Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 130° siedet. Siedepunkte = 24·5° unter 8·84 Millim. Druck; 37° unter 18·78 Millim. Druck; 41° unter 23 Millim. Druck; 50° unter 37 Millim. Druck; 57·1 unter 55·22 Millim. Druck; 62·5° unter 82 Millim. Druck. Molekularbrechungsvermögen (251) = 49·7. In Wasser unlöslich, mit Alkohol mischbar. Wird durch conc. Schwefelsäure in Mesitylen, C_9H_{12} und $C_{10}H_{14}$ umgewandelt. Salpetersäure oxydirt (260) zu Essigsäure und Oxalsäure; Kaliumpermanganat (254) zu Essigsäure und Oxyisobuttersäure. Durch Natriumamalgam (260) entsteht ein bei 213—217° siedendes Oel, $C_{12}H_{20}O$, und eine in kleinen, bei 110—120° schmelzenden Prismen krystallisirende Verbindung. Brom erzeugt das leicht zersetzliche Dibromid, $C_6H_{10}OBr_2$ (260), Jodwasserstoff das Jodid $C_6H_{11}OJ$ (257). Durch eine conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium wird das Salz der Isobutylmethylketonsulfonsäure (254), $CO\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_2C(CH_3)_2SO_3Na\end{smallmatrix}$, gebildet, welches weisse Krystalle bildet und beim Kochen mit Natronlauge leicht unter Abspaltung von Mesityloxyd zersetzt wird. Phosphorpentachlorid erzeugt das Chlorid $C_6H_{10}Cl$, nach Terpentin riechendes Oel. Durch Ammoniak entsteht Diacetonamin. Beim Erhitzen mit Acetamid uud Chlorzink entsteht eine bei 175—180° siedende Base,

$C_8H_{13}NO$, vielleicht Oxyhydrocollidin (77). Durch Condensation mit Benzaldehyd entsteht das Keton, $CO\langle{}^{C_4H_7}_{C_8H_7}$.

Mesitylsäure (262, 266), $C_8H_{13}NO_3 + H_2O = (CH_3)_2C\langle{}^{CH_2-(CCH_3)_2-CO_2H}_{CO-NH}$, entsteht neben Mesitonsäure (Bd. I, pag. 480) beim Kochen von mit Salzsäure gesättigtem Aceton und Cyankalium. Krystallisirt aus Wasser in grossen, flachen Prismen, welche unter 100° wasserfrei werden und dann bei 174° schmelzen. Destillirbar. In kaltem Wasser unlöslich, ziemlich leicht in heissem und in Alkohol. Aus ihren Lösungen in conc. Säuren unverändert fällbar. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 150° entsteht Mesitonsäure, $C_7H_{12}O_3$, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht Dimethylmalonaminsäure, $(CH_3)_2C\langle{}^{COOH}_{CONH_2}$, und Dimethylsuccinimid, $(CH_3)_2C-CO$, CH_2CO $\rangle NH$.

Aethyläther, $C_8H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$, bildet bei 90° schmelzende Prismen.

Amid, $C_8H_{12}NO_2NH_2$. Warzige, bei 222° schmelzende Conglomerate.

Mesityloxim (263), $CH_3C(NOH)-CH=C(CH_3)_2$, Oel, welches bei 180—190° nicht ohne Zersetzung siedet.

Allylaceton (264), $CO\langle{}^{CH_3}_{CH_2CH_2CH=CH_2}$, aus Allylacetessigsäureäthyläther dargestellt, ist eine unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Siedet bei 128—130°. Spec. Gew. = 0·834 bei 17·5°. Wird zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Natriumamalgam entsteht hauptsächlich Methylcrotylcarbinol (265), $CH_2=C-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$.

Allylacetoxim (203), $CH_3C(NOH)CH_2CH_2CH=CH_2$, siedet bei 18·5°.

Dumasin (264, 267), $C_6H_{10}O$, findet sich in dem Rohaceton (267). Siedet bei 130—135° und verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Entsteht auch durch rasche Destillation von essigsauren Salzen, vorzüglich essigsaurem Blei (268). Vielleicht identisch mit Mesityloxyd.

Suberon, $C_7H_{12}O$, entsteht neben wenig Hexan bei der Destillation von Korksäure (269). Farblose, durchdringend nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, welche bei 179—181° siedet. Dampfdichte 3·73 (ber. 3·87). Wird durch conc. Salpetersäure zu α-Pimelinsäure oxydirt. Bildet ein leicht zersetzliches Bromadditionsprodukt (270), welches mit Kali destillirt das bei 180—185° siedende Oel $C_7H_{12}O$ liefert. Bildet mit Blausäure das Hydrocyanid (271), $C_8H_{13}NO$, farblose Flüssigkeit, welche durch conc. Salzsäure in Oxysuberonsäure, $C_8H_{14}O_3$, übergeführt wird. Isomer mit dem Suberon ist ein durch Destillation von campheronsaurem Calcium dargestelltes Keton.

Suberoxim (263), $C_7H_{12}NO$. Nicht destillirbare Flüssigkeit.

Keton (257), $C_8H_{14}O$, aus Propionylchlorid und 1 Mol. Zinkmethyl dargestellt, siedet bei 167—168°.

Keton (257), $C_{10}H_{18}O$, aus Isobutyrylchlorid und 1 Mol. Zinkmethyl dargestellt, siedet bei 189—191°.

Keton (257), $C_{12}H_{22}O$, aus Isobutyrylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl dargestellt, siedet bei 217—219°.

Amylvaleron (220), $C_{14}H_{26}O$. Beim Erhitzen von Natriumisomylat mit Kohlenoxyd bei 160° entstehend, siedet bei 279—285°.

Ketone, $C_nH_{2n-4}O$. Keton, $CO\langle{}^{CH_3}_{C_4H_3(CH_3)_2}$ (272), entsteht neben Hydrocollidin beim Erhitzen von Hydrocollidindicarbonsäureäther mit Salzsäure auf 120—130°:



$$C_8H_{11}(CO_2C_2H_5)_2N + 2HCl = 2C_2H_5Cl + 2CO_2 + NH_3 + C_8H_{12}O.$$

Angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 208—209° siedet. Löst sich in saurem schwefligsaurem Natrium. Durch überschüssiges Brom entsteht der in feinen, bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirende Körper $C_8H_8Br_4O$ oder $C_8H_6Br_4O$. Das Oxim schmilzt bei 76°.

Ketone, $C_9H_{14}O$. Phoron, Diisopropylidenaceton, $(CH_3)_2C = CH-CO-CH = C(CH_3)_2$, entsteht neben Mesityloxyd bei der Einwirkung von Kalk (267) auf Aceton und beim Behandeln des mit Salzsäure gesättigten Acetons mit Alkalien (273), in letzterem Falle (254) neben Xyliton, $C_{12}H_{18}O$ und $C_{12}H_{20}O_2$. Darstellung siehe Mesityloxyd. Nitrosotriacetonamin (70) zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phoron, Wasser und Stickstoff. Grosse, gelblichgrüne Prismen, welche bei 28° schmelzen. Siedet bei 196°. Molekularbrechungsvermögen (261) = 77·39 (ber. 66·6). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Aceton und Mesityloxyd (260); mit conc. Salzsäure wird Mesitylen (260) gebildet. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure, Kaliumpermanganat (254) zu Aceton, Kohlensäure und Oxalsäure. Beim Stehen mit saurem schwefligsaurem Natrium entsteht das Salz der Diisobutylketondisulfonsäure (254), $CO[CH_2C(CH_3)_2SO_3Na]_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Jodwasserstoff liefert die Verbindung $C_9H_{14}O \cdot JH$. Phoron liefert kein Condensationsprodukt mit Benzaldehyd.

Desoxyphoron (260), $C_{18}H_{28}O$, entsteht durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Phoron. Prismen oder Nadeln, welche bei 108—109° schmelzen. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phorontetrabromid (260), $C_9H_{14}OBr_4$. Monokline Prismen, welche bei 88—89° schmelzen. Liefert mit Zink und Salzsäure Desoxyphoron.

Phoronoxim (263), $C_9H_{15}NO$. Bei 48° schmelzende Tafeln. Siedet bei 218°.

Isomere des Phorons (274) entstehen durch Destillation von Zucker (275) mit Kalk, beim Ueberleiten von Glycerin (276) über rothglühenden Kalk und Zinkstaub, bei der Gährung von Glycerin (276) durch Spaltpilze, bei der Destillation von camphersaurem Calcium (277) und beim Behandeln von Campher (278) mit Schwefelsäure. Es sind Oele, deren Siedepunkt zwischen 200—202° liegt. Das Phoron aus Camphersäure und Campher giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure und Adipinsäure, mit Salpetersäure Xylidinsäure.

Diallylaceton, $CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH(C_3H_5)_2\end{matrix}$, aus Diallylacetessigsäureäthyläther dargestellt, siedet bei 174—175°.

Keton, $CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C{=}C_8H_{13}\end{matrix}$ (280), entsteht durch Oxydation des Corianderöls mit 1 proc. Kaliumpermanganatlösung. Siedet bei 185—186°. Spec. Gew. 0·8970. Wird zu Kohlensäure, Essigsäure und Dimethylbernsteinsäure oxydirt.

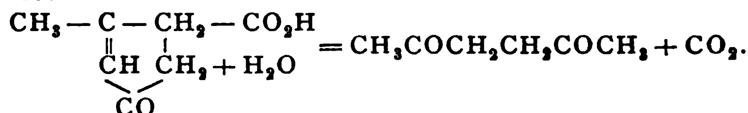
Ditetramethylenketon (281), $CO\begin{matrix}\diagup CH\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2\end{matrix} \\ \diagdown CH\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2\end{matrix}\end{matrix}$, entsteht durch Destillation von ditetramethylencarbonsaurem Calcium. Farbloses, nach Pfefferminze riechendes Oel, welches bei 204—205° siedet. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer schön krystallisirenden Verbindung. Das Oxim $C_{19}H_{15}NO$ ist ein farbloser Syrup.

Diketone, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Acetylaceton (291), $CH_3COCH_2COCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf die Aluminiumverbindung $(CH_3COCH_2COCH_2CH_2O)_2AlCl_4$, welche beim Erwärmen von Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid auf 45—50° erhalten

wird. Farblose Flüssigkeit, welche unter 750 Millim. Druck bei 136—137° siedet. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Durch Einwirkung von Natrium entsteht ein weisses Natriumsalz (292), $CH_3COCHNaCOCH_3$, in Aether unlöslich, welches durch Erhitzen mit Alkyljodiden homologe Diketone liefert. Durch Alkalien wird das Acetylaceton unter Bildung von essigsaurem Salz und Aceton zersetzt.

Acetonylaceton (28), $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$. Dasselbe entsteht durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von Pyrotitrarsäure mit dem 5—6fachen Volumen Wasser auf 150—160°:



$$\begin{array}{l} CH_3-C-CH_2-CO_2H \\ \quad\ \| \qquad | \\ \quad CH \quad CH_2+H_2O \\ \qquad \diagdown \diagup \\ \qquad CO \end{array} = CH_3COCH_2CH_2COCH_3+CO_2.$$

In geringer Menge wird es auch beim Erhitzen von Acetonylacetessigäther, $CH_3COCH{<}^{CH_2COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$, mit Wasser auf 160° erhalten. Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedet bei 187—188° (uncorr.). Mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, unlöslich in conc. Kaliauge und Kaliumcarbonatlösung. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dimethylpyrrol, mit Schwefelphosphor Thioxen. (S. Art. Furfurangruppe.)

Acetonyldiacetoxim (282), $CH_3C(NOH)CH_2CH_2C(NOH)CH_3$, scheidet sich beim Vermischen der äquivalenten Mengen von conc. wässrigem salzsaurem Hydroxylamin, Acetonylaceton und Kaliumbicarbonat aus. Krystallisirt aus Benzol in atlasglänzenden Blättchen, welche bei 134—135° schmelzen. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht, schwer in heissem Benzol löslich.

Dibutyryl (283), $C_3H_7CO \cdot COC_3H_7$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von Butyrylchlorid. Siedet bei 240—260°. Das durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin entstehende Oxim ist ein dickes Oel, welches nur in ganz kleinen Mengen unzersetzt destillirbar ist.

Diisovaleryl (284), $(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$, wie das vorige aus Isovalerylchlorid dargestellt. Gelbliches, bei 270—280° unter Zersetzung siedendes Oel. Destillirt unter 80—100 Millim. Druck unzersetzt bei 210—230°.

Aethylacetylaceton (292), $CH_3COCH{<}^{C_2H_5}_{COCH_3}$, durch Erhitzen von Natriumacetylaceton mit Jodäthyl bei 130—140° dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 175° siedet. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Enthält ein durch Natrium ersetzbares Wasserstoffatom, welches dasselbe bei der Einwirkung von Jodalkylen gegen ein Kohlenwasserstoffradikal austauscht. Durch Alkalien wird das Diketon in Propylmethylketon und essigsaures Kalium zerlegt.

Amylacetylaceton (292), $CH_3COCH{<}^{C_5H_{11}}_{COCH_3}$, dem vorigen analog aus Jodamyl dargestellt, siedet bei 225°. Zerfällt mit Alkalien in Hexylmethylketon und essigsaures Kalium.

Ketone der aromatischen Reihe.*) Monoketone.

Methylphenylketon, Acetophenon, $CO{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$. Dasselbe wurde zuerst

*) 1) FRIEDEL, Jahresber. 1857, pag. 270. 2) POPOFF, Ber. 4, pag. 720. 3) FRIEDEL u. BAHLSON, Jahresber. 1879, pag. 368. 4) Dies., Ber. 14, pag. 364. 5) Dies., Ber. 12, pag. 215. 6) FITTIG u. WURSTER, Ann. 195, pag. 160. 7) STÄDEL u. KLEINSCHMIDT, Ber. 13, pag. 836, 8) DUJARDIN, Ber. 18 (R), pag. 712. 9) THÖRNER u. ZINKE, Ber. 13, pag. 641. 10) GRÄBE,

durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und benzoesaurem Calcium (1) dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Behandlung von Benzol mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL u. CRAFTS, Compt. rend. 84, pag. 1450; 85, pag. 673), durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid (2), durch Oxydation von Aethylbenzol (3) (neben Benzoesäure), durch Schütteln von Phenylacetylen (4), $C_6H_5C\equiv CH$, mit 75proc. Schwefelsäure und durch Erhitzen von Bromstyrol (5), $C_6H_5C_2H_2Br$, oder Dibromhydratropasäure (6), $C_6H_5CBr\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\COOH\end{matrix}\right.$, mit Wasser.

Zur Darstellung wird am besten benzoesaures und essigsaures Calcium destillirt, das bei

Ber. 7, pag. 1626. 11) ENGLER u. EMMERLING, Ber. 4, pag. 147; 6, pag. 1005; ENGLER, Ber. 11, pag. 93; BUCHKA, Ber. 10, pag. 1714; 11, pag. 1550. 12) KREKELER, Ber. 19, pag. 2625. 13) JACOBY, Ber. 19, pag. 1514; SPIEGEL, Ber. 14, pag. 235; TIEMANN u. KÖHLER, Ber. 14, pag. 1980. 14) ENGLER u. RIEHM, Ber. 19, pag. 40; ENGLER u. HEINE, Ber. 6, pag. 638. 15) GAUTIER, Ber. 18 (R), pag. 502. 16) STÄDEL, Ber. 10, pag. 830. 17) GRÄBE, Ber. 4, pag. 35. 18) DYCKERHOFF, Ber. 10, pag. 531. 19) CLAISEN, Ber. 20, pag. 252. 20) BUCHKA u. IRISH, Ber. 20, pag. 386. 21) GAUTIER, Ber. 20 (R), pag. 11. 22) HUNNIUS, Ber. 10, pag. 2007. 23) EMMERLING u. ENGLER, Ber. 4, pag. 148. 24) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 1238. 25) STÄDEL, Ber. 16, pag. 22. 26) MÖHLAU, Ber. 15, pag. 2464. 27) BLÜMLEIN, Ber. 17, pag. 2578. 28) KLINGEL, Ber. 18, pag. 2687 u. ff. 29) ENGLER u. EMMERLING, Ber. 3, pag. 886. 30) BUCHKA, Ber. 10, pag. 1714. 31) STÄDEL, Ber. 18, pag 2238. 32) GEVELKOHT, Ann. 221, pag. 323 u. ff. 33) ENGLER u. HASSENKAMP, Ber. 18, pag. 2240. 34) DREWSEN, Ann. 212, pag. 159. 35) BAYER u. BLOEM, Ber. 15, pag. 2153. 36) BAYER u. BLOEM, Ber. 17, pag. 963. 37) BAYER, Ber. 17, pag. 970. 38) ENGLER, Ber. 11, pag. 930. 39) DYCKERHOFF, Ber. 10, pag. 119. 40) HALLER, Ber. 19 (R), pag. 15. 41) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. 23, pag. 147. 42) Dies., Journ. pr. Ch. 23, pag. 537. 43) NENCKI u. SCHMIDT, Journ. pr. Ch. 23, pag. 546. 44) BARRY, Ber. 6, pag. 1007. 45) KALLE, Ann. 119, pag. 166. 46) BECHI, Ber. 12, pag. 463. 47) PAMPEL u. SCHMIDT, Ber. 19, pag. 2896. 48) RADZISZEWSKY, Ber. 3, pag. 198. 49) POPOFF, Ber. 5, pag. 500. 50) MICHAELIS, Ber. 15, pag. 185. 51) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 1598. 52) SCHMIDT u. FIEBERG, Ber. 6, pag. 498. 53) POPOFF, Ber. 6, pag. 560. 54) Ders., Ber. 6, pag. 1255. 55) CLAUS, Ber. 19, pag. 230. 56) CLAUS u. WOLLNER, Ber. 18, pag. 1856. 57) POPOFF, Ann. 162, pag. 153. 58) CLAUS u. FICKERT, Ber. 19, pag. 3182. 59) ENGLER u. LEIST, Ber. 6, pag. 254. 60) CLAISEN u. PONDER, Ann. 223, pag. 137. 61) CLAISEN u. CLAPARÈDE, Ber. 14, pag. 2461. 62) BAYER u. DREWSEN, Ber. 15, pag. 2856. 63) BAYER u. BECKER, Ber. 16, pag. 1968. 64) v. PECHMANN u. DUISBERG, Ber. 16, pag. 2123. 65) BAYER u. PERKIN, Ber. 16, pag. 2131. 66) MÖHLAU, Ber. 14, pag. 171. 67) Ders., Ber. 15, pag. 2466 u. ff. 68) STÄDEL u. SIEPERMANN, Ber. 13, pag. 841; 14, pag. 984. 69) MÜNCHMEYER, Ber. 20, pag. 512. 70) MEYER u. RATTNER, Ber. 20, pag. 506. 71) WAGNER, Ber. 18 (R), pag. 317. 72) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 2183. 73) PERKIN, Ber. 19, pag. 2559. 74) PERKIN, Ber. 16, pag. 2139. 75) PERKIN, Ber. 17, pag. 1440. 76) BAYER u. PERKIN, Ber. 16, pag. 2128. 77) JANNY, Ber. 15, pag. 2781. 78) JACOBY, Ber. 19, pag. 1519. 79) FISCHER u. KUZEL, Ber. 16, pag. 36, 163. 80) DIEHL u. EINHORN, Ber. 18, pag. 2320. 81) Dies., Ber. 18, pag. 2326. 82) TIEMANN u. KEES, Ber. 18, pag. 1967. 83) FISCHER u. KUZEL, Ber. 16, pag. 2239. 84) FISCHER u. BÜLOW, Ber. 18, pag. 2131. 85) GEVEKOHT, Ann. 221, pag. 332. 86) CERESOLE, Ber. 17, pag. 812. 87) WIDMAN u. BLADIN, Ber. 19, pag. 587. 88) PAAL, Ber. 16, pag. 2865. 89) Ders., Ber. 17, pag. 916. 90) Ders., Ber. 17, pag. 2756. 91) KRAFFT, Ber. 19, pag. 2982. 92) MICHAEL u. PALMER, Ber. 19 (R), pag. 703. 93) ELKAN, Ber. 19, pag. 3050. 94) LÖW, Ann. 231, pag. 378. 95) ISTRATI, Ber. 18 (R), pag. 703. 96) WOLFF, Ber. 20, pag. 429 u. ff. 97) STÄDEL u. RÜGHEIMER, Ber. 9, pag. 563. 98) STÄDEL u. KLEINSCHMIDT, Ber. 11, pag. 1744. 99) Dies., Ber. 13, pag. 836. 100) TREADWELL u. MEYER, Ber. 16, pag. 342. 161) MÖHLAU, Ber. 15, pag. 2481. 102) Ders., Ber. 15, pag. 2490. 103) COMBES, Compt. rend. 103, pag. 114; Ber. 20 (R), pag. 12. 104) CLAISEN, Ber. 20, pag. 655. 105) ESSNER u. GOSSIN, Jahrb. 1884, pag. 531. 106) BURKER, Ber. 15, pag. 731. 107) RASINSKI, J. pr. Ch. 26, pag. 53. 108) FISCHER, Ber. 19, pag. 1036. 109) DREWSEN, Ber. 16, pag. 1953. 110) Ber. 16, pag. 449 (Patent).

der Rectification gegen 200° übergehende abgekühlt und die erstarrte Masse nach dem Abpressen nochmals destillirt.

Grosse Krystallblätter, welche bei 20·5° schmelzen (7). Siedet (6) bei 202°. Spec. Gew. = 1·032 bei 15°. In Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich. Es besitzt hypnotische Wirkungen (8). Durch Chromsäure wird es zu Kohlensäure und Benzoesäure (2) oxydirt. Natriumamalgam (9, 11) erzeugt Methylphenylcarbinol, $CH_3CHOHC_6H_5$, und Acetophenonpinakon, $\begin{matrix} C_6H_5COHCH_3 \\ | \\ C_6H_5COHCH_3 \end{matrix}$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (9, 10) und Phosphor entsteht das Keton, $C_{16}H_{16}O$, und der Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{16}$. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder besser von Pyroschwefelsäure wird Acetophenonsulfonsäure (12), $C_6H_4\begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$, erzeugt, welche eine hygroskopische Masse bildet. Durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure wird Acetophenoncyanhydrin (13), $C_6H_5COH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CN \end{matrix}$, gebildet, welches jedoch noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt ist. Lässt man bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid Ammoniakgas (14) auf Acetophenon einwirken, so entsteht neben Triphenylbenzol ein basischer Körper $C_{24}H_{19}N$, welcher vielleicht als ein Triphenylpyridin anzusehen ist. Bei der Oxydation von Acetophenon mit Ferricyankalium (20) entsteht neben viel Benzoesäure das Nitril $C_{16}H_{15}NO_2$. Dasselbe ist der Abkömmling einer Säure $C_{16}H_{16}O_4$, welche beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge neben Acetophenon, Phenylglyoxylsäure liefert. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte.

Nitrosoacetophenon (204), $C_6H_5COCH(NOH)$. Das Natriumsalz entsteht beim Stehen von Acetophenon mit Natriumalkoholat und Amylnitrit und liefert bei der Zersetzung mit Essigsäure die freie Nitrosoverbindung. Bei 126—127° schmelzende Prismen. In Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak mit hellgelber Farbe löslich.

Methylphenylacetoxim (77), $C_6H_5C(NOH)CH_3$, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nädelchen, welche bei 59° schmelzen. Acetylderivat schmilzt bei 53° (70).

Phenylglyoxim (72), $C_6H_5C(NOH)CH(NOH)$, entsteht aus Acetophenondibromid und Hydroxylamin. Krystallinisches, bei 152° schmelzendes Pulver.

Hydroxylaminmethylphenylacetoxim (72), $C_6H_5C(NOH)CH_2NH(OH)$. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetophenonbromid dargestellt, schmilzt bei 162—163°. Giebt ein Silbersalz.

p-Chloracetophenon (15), $C_6H_4ClCOCH_3$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chlorbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt, schmilzt bei 20° und siedet bei 230—231°. Wird zu p-Chlorbenzoesäure oxydirt.

Acetophenonchlorid (16, 17), $C_6H_4COCH_2Cl$.

Zu seiner Darstellung leitet man die berechnete Menge Chlor in siedendes Acetophenon und behandelt das unter 220° übergehende nochmals mit Chlor. Das Destillat von 240—250°, welches leicht erstarrt, wird durch Absaugen von dem flüssig gebliebenen getrennt, das letztere in einer Kältemischung ebenfalls zum Erstarren gebracht und nochmals abgesaugt.

Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln, welche bei 58—59° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 244—245° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt zu Thränen. Das Chlor lässt sich leicht durch andere Radikale ersetzen. Durch Ammoniak entsteht Isoindol.

Acetophenondichlorid, $C_6H_5COCHCl_2$, bildet sich beim Chloriren (18) von Acetophenon, lässt sich jedoch nicht isoliren. Es wird aus Dichloracetylchlorid (21) und Benzol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt. Siedet unter Zersetzung bei 247—248°. Spec. Gew. 1·338 bei 15°.

Acetophenontrichlorid (21), $C_6H_5COCCl_3$, auf analogem Wege aus Trichloracetylchlorid dargestellt, siedet unter 25 Millim. Druck bei 145°, unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 249°. Spec. Gew. = 1·427 bei 16°.

Acetophenonbromid, $C_6H_5COCH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Acetophenon (23) und beim Erhitzen von Dibromatrolactinsäure (24), $C_6H_5C(OH)(CHBr_2)(COOH)$ mit Wasser.

Zur Darstellung (26) werden 100 Grm. Acetophenon in 500 Grm. Eisessig gelöst und allmählich mit 133·5 Grm. Brom versetzt. Nach einstündigem Stehen erwärmt man gelinde bei 100° und vertheilt die Masse, sobald sie farblos geworden ist, in viel Wasser. Nach 24 Stunden wird das feste Bromprodukt abfiltrirt und durch die Saugpumpe von wenig Oel befreit. Oder man lässt auf das in Schwefelkohlenstoff (7, 25) gelöste Keton Brom einwirken.

Krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei 50° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Mit Ammoniak entsteht Isoindol. Durch Einwirkung von substituirten Ammoniaken entstehen weiter unten beschriebene Verbindungen. Mit Säureamiden (27) werden gut krystallisirende Basen von unbekannter Constitution gebildet.

Acetophenondibromid (6, 22), $C_6H_5COCHBr_2$, entsteht beim Bromiren von Acetophenon. Rhombische Tafeln, welche bei 36—37° schmelzen. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. Durch Einwirkung von Ammoniak (33) entsteht Isoindileucin.

p-Jodacetophenon (28), $C_6H_4JCOCH_3$, aus p-Amidoacetophenon mittelst der Diazoverbindung und Jodwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt aus Aether in weissen Blättern oder Nadeln, welche bei 79° schmelzen. In Wasser unlöslich. Wird zu p-Jodbenzoesäure oxydirt.

Nitroacetophenon, $C_6H_4NO_2COCH_3$. o-Nitroacetophenon entsteht in reichlicher Menge neben m-Nitroacetophenon (29, 31) beim Nitriren von Acetophenon, lässt sich jedoch von der m-Verbindung nicht trennen. Zu seiner Darstellung wird o-Nitrobenzoylacetessigäther (32), $CH_3COCH{COC_6H_4NO_2 \atop COOC_2H_5}$, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Schwach gelb gefärbtes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig und im Vacuum destillirbar. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen im Acetyl substituirte Derivate. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht o-Nitrochlorstyrol.

o-Nitroacetophenondichlorid (32), $C_6H_4NO_2COCHCl_2$, krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei 73° schmelzen. In Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich. Die alkoholische Lösung liefert beim Kochen mit Schwefelammonium Indigblau.

o-Nitroacetophenonbromid (32), $C_6H_4NO_2COCH_2Br$, krystallisirt aus Ligroin in feinen, bei 55—56° schmelzenden Nadeln. Reizt zu Thränen. Wird durch Schwefelammonium zu Indigblau reducirt.

o-Nitroacetophenondibromid (32), $C_6H_4NO_2COCHBr_2$, krystallisirt aus Ligroin in kleinen Prismen, welche bei 85—86° schmelzen. Liefert ebenfalls Indigblau.

m-Nitroacetophenon. Dasselbe entsteht beim langsamen Nitriren von abgekühltem Acetophenon (30) und durch Verseifung von m-Nitrobenzoylacetessigäther (32). Krystalle, welche bei 80—81° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird zu m-Nitrobenzoesäure oxydirt.

m-Nitroacetophenonbromid (22), $C_6H_4NO_2COCH_2Br$. Durch Eintragen der Bromverbindung in rauchende Salpetersäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 96° schmelzenden Nadeln. Wenig löslich in Aether.

m-Nitroacetophenondibromid (33), $C_6H_4NO_2COCHBr_2$, dem vorigen analog aus

der Dibromverbindung dargestellt, krystallisirt in gelblich gefärbten Tafeln, welche bei 59° schmelzen.

p-Nitroacetophenon entsteht durch Erwärmen von p-Nitrophenylpropiolsäure (34), $C_6H_4NO_2C\equiv C-COOH$, mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser auf 100° oder durch Verseifung von p-Nitrobenzoylacetessigäther (32). Krystallisirt aus heissem Wssser in schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei 80—81° schmelzen. Durch Phosphorpentachlorid entsteht p-Nitrochlorstyrol, $C_6H_4NO_2C_2H_2Cl$.

Amidoacetophenon, $C_6H_4NH_2COCH_3$. o-Amidoacetophenon entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Amidophenylacetylen (35), $C_6H_4NH_2C\equiv CH$, oder durch Reduction von o-Nitroacetophenon (32) mit Zinn und Salzsäure.

Zur Darstellung (36) werden 50 Grm. Amidophenylacetylen langsam unter Umschütteln in 200 Cbcm. Wasser und 600 Cbcm. conc. Schwefelsäure eingetragen. Die Masse wird nach etwa halbstündigem Stehen auf Eis gegossen, im Dampfstom destillirt, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgezogen.

Dickflüssiges, schwach gelbes Oel, welches zwischen 242 und 252° fast unzersetzt siedet. Liefert durch Behandlung mit Natronlauge und Aceton Dimethylchinolin mit Acetophenon Flavolin (108).

Salzsaures Salz (35), $C_8H_9NO\cdot HCl$, krystallisirt in Prismen und zersetzt sich gegen 168° unter Gasentwicklung. Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9NOHCl)_2\cdot PtCl_4$, ist schwer löslich.

Schwefelsaures Salz (36), $C_8H_9NO\cdot SO_4H_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln.

Acetyl-o-Amidoacetophenon (32, 35), $CO{<}^{CH_3}_{C_6H_4NHCOCH_3}$, entsteht beim Kochen des o-Amidoacetophenons mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln, welche bei 76° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, in heissem, in Aether und Alkohol leicht löslich. Durch Einwirkung von Brom (96) auf eine Lösung der Acetylverbindung in Wasser oder Eisessig entstehen im Kein, durch Einwirkung von trocknem Brom im Kern und in der Seitenkette substituirte Derivate, welche durch Abspaltung des Acetyls in Substitutionsprodukte des o-Amidoacetophenons übergeführt werden können. Die in der Seitenkette substituirten Derivate geben beim Kochen mit Kali Indigblau.

m-Brom-o-Acetylamidoacetophenon (36), $C_6H_3Br{<}^{COCH_3}_{NHCOCH_3}$. Farblose, bei 160° schmelzende Nadeln. Liefert bei der Oxydation Bromisatin.

m-Brom-o-Amidoacetophenondibromid (36), $C_6H_3Br{<}^{COCHBr_2}_{NH_2}$, aus dem Acetylderivat mittelst Bromwasserstoff dargestellt, krystallisirt in orangegelben, bei 140—145° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Bromindigo.

m-Brom-o-Acetylamidoacetophenondibromid (36), $C_6H_3Br{<}^{COCHBr_2}_{NHCOCH_3}$. Gelbe Krystallkörner, gegen 180—185° unter Zersetzung schmelzend. Giebt beim Kochen mit Kali Bromindigo.

m-Brom-o-Amidoacetophenondichlorid (36), $C_6H_3Br{<}^{COCHCl_2}_{NH_2}$, durch Kochen des vorigen mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt in orangegelben Nädelchen. Schmilzt bei 110—112° unzersetzt.

o-Aethylamidoacetophenon (37), $C_6H_4{<}^{COCH_3}_{NHC_2H_5}$, aus Amidoacetophenon und Bromäthyl dargestellt, ist ein gelbes Oel. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}O\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, krystallisirt in goldgelben Blättchen.

o-Benzylamidoacetophenon (37), $C_6H_4{<}^{COCH_3}_{NHCH_2C_6H_5}$, aus Amidoacetophenon und Benzylchlorid dargestellt, krystallisirt in grossen, gelblichen Prismen, welche bei 79—81° schmelzen. Die Nitrosoverbindung bildet lange, farblose, bei 54—55° schmelzende Nadeln.

m-Amidoacetophenon (30, 38) wird durch Reduction einer alkoholischen Lösung von m-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Kurze, piramidale, gelb gefärbte Krystalle, welche bei 92—93° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz, $C_8H_9NO \cdot HCl$, wird bereits durch viel Wasser zerlegt.

p-Amidoacetophenon entsteht durch Reduction von p-Nitroacetophenon (34) mit Zinn und Salzsäure und durch Erhitzen von Anilin (28) mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Farblose, bei 105—106° schmelzende Nadeln. Siedet unzersetzt bei 293—295°. In Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Benzol schwer löslich.

Salzsaures Salz (18), $C_8H_9NO \cdot HCl$. Weisse Nadeln.

Schwefelsaures Salz (18), $(C_8H_9NO)_2SO_4H_2$. Weisse Nadeln.

Oxalsaures Salz (18), $(C_8H_9NO_2)_2C_2O_4H_2$. Krystalle.

p-Acetylamidoacetophenon (18), $C_6H_4<^{COCH_3}_{NHCOCH_3}$. Weisse, bei 166—167° schmelzende Nadeln.

p-Dimethylamidoacetophenon (18), $C_6H_4<^{COCH_3}_{N(CH_3)_2}$. Gelbliche Blättchen, welche bei 58—59° schmelzen.

Oxim (69), $C_6H_4<^{C(NOH)CH_3}_{NH_2}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 147—148° schmelzenden Nadeln.

Acetophenonanilid, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_6$. Dasselbe entsteht beim Vermischen (66) von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Acetophenonbromid. Feine Nadeln oder Säulen, welche bei 93° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Alkalilauge wird Anilin und Phenylcarbylamin oder Phenylhydroxylamin (67) gebildet. Beim Kochen mit Anilin entsteht Phenylisoindol.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl$. Glänzende, prismatische Krystalle.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_{14}H_{13}NO \cdot HBr$. Prismen.

Acetylacetophenonanilid (67), $C_6H_5COCH_2N<^{C_6H_5}_{COCH_3}$. Farblose, rhombische Prismen, welche bei 126—127° schmelzen.

Benzoylacetophenonanilid (67), $C_6H_5COCH_2N<^{C_6H_5}_{COC_6H_5}$. Glänzende, bei 144° schmelzende Prismen.

Nitrosoacetophenonanilid (67), $C_6H_5COCH_2N<^{C_6H_5}_{NO}$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des Anilids. Gelbliche, glänzende Nadeln, welche bei 73° schmelzen.

Acetophenon-p-Nitranilid (67), $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4NO_2$, entsteht durch Kochen von Nitrosoacetophenon-p-Nitranilid mit Salzsäure. Lange, goldgelbe, bei 167° schmelzende Nadeln.

Nitrosoacetophenon-p-Nitranilid (67), $C_6H_5COCH_2N<^{C_6H_4NO_2}_{NO}$, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Acetophenonanilid oder Acetophon-p-Nitranilid. Farblose, glänzende Blättchen, welche zwischen 135 und 145° vollständig zersetzt werden. Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Acetophenon und p-Phenylendiamin übergeführt.

Acetophenondinitranilid (67), $C_6H_5COCH_2NHC_6H_3\underset{1}{}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Eisessiglösung des Acetophenonanilids. Goldgelbe, bei 171—172° schmelzende Prismen. Wird durch Reductionsmittel in Acetophenon und 1, 2, 4-Triamidobenzol gespalten.

Acetophenonmethylanilid (68), $C_6H_5COCH_2NCH_3 \cdot C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Dimethylanilin auf 1 Mol. Acetophenonbromid:



$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5COCH_2Br = C_6H_5COCH_2CH_3C_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_3Br.$$

Monomethylanilin und Acetophenonbromid liefert dieselbe Verbindung. Krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Prismen, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Mineralsäuren. Mit Jodmethyl wird Jodacetophenon und Trimethylphenylammoniumjodür gebildet.

Isoindol, $C_4H_4(C_6H_5)_2N_2$ (96). Dasselbe entsteht beim Kochen von Acetophenonchlorid, $C_6H_5CHCH_2Cl$ (97), oder von Benzoylcarbinolessigäther (99) mit wässrigem Ammoniak und beim Stehen von Acetophenonbromid (99) mit alkoholischem Ammoniak. Es wird bei seiner Darstellung aus Acetophenonbromid direkt in dunkelrothen Krystallen abgeschieden; aus Eisessig krystallisirt (98) es in gelbgrünen Blättchen, aus Alkohol in blauen Nadeln. Die Krystalle sind monoklin. Schmilzt bei 195—196°. Sublimirbar. Dampfdichte (100) = 7·95 (ber. 8·09). Aus der Lösung in heisser Salzsäure wird es durch Wasser gefällt. Schmelzendes Kali und schwach glühender Aetzkalk sind ohne Einwirkung auf das Isoindol.

Diphenylisoindol (101), $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2(C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Acetophenonanilid mit 1 Thl. Anilin. Dasselbe krystallisirt aus Schwefelkohlenstoft in farblosen, glänzenden Schüppchen, welche bei 181° schmelzen und darunter sublimiren. Siedet oberhalb 360°; unter 64 Millim. Druck unzersetzt destillirbar. In Alkohol, Wasser und Benzol leicht löslich, schwer in Eisessig, unlöslich in Wasser. Wird von conc. Säure gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden. Verbindet sich mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen (102).

Pikrinsaures Salz, $C_{28}H_{22}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Mennigrothe, bei 127° schmelzende Prismen.

Diisonitrosodiphenylisoindol, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2$. Gelbe Blättchen, welche gegen 244° unter Zersetzung schmelzen.

Salzsaures Salz, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 \cdot (HCl)_2$. Zinnoberrothe Prismen. Salpetersaures Salz, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 \cdot (NO_3H)_2$. Gelbe Nädelchen.

Acetophenonrhodanid (39), $C_6H_5 \cdot COCH_2SCN$, entsteht durch Einwirkung von Rhodankalium auf Acetophenonchlorid. Lange Nadeln, welche bei 72—73° schmelzen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Wird durch Kochen mit Salzsäure in ein bei 202—203° schmelzendes, polymeres Produkt umgewandelt.

Acetophenoncyanid (40), $C_6H_5COCH_2CN$, durch Kochen von Benzoyl-Cyanessigäther mit Wasser dargestellt, bildet bei 76·5 schmelzende Nadeln. In Alkohol und Aether löslich.

Thiacetophenon (38), $C_6H_5CSCH_3$ (?), entsteht bei wochenlangem Stehen von Acetophenon mit alkoholischem Schwefelammonium. Gelbliche Nadeln oder Blättchen, welche bei 119·5° schmelzen. In Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leichter löslich.

p-Oxyacetophenon (28), $C_6H_4OHCO_2CH_3$, aus p-Amidoacetophenon mit salpetriger Säure und aus Phenol, Eisessig und Chlorzink (92) dargestellt, krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln, welche bei 107° schmelzen. Leicht löslich im warmen Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Dioxyacetophenone. Resacetophenon (41), $C_6H_3(OH)_2COCH_3$, entsteht durch Schmelzen von β-Methylumbelliferon (64), $C_6H_3\begin{cases} OH \\ O\text{———————}| \\ C(CH_3) = CH - CO \end{cases}$, mit Kali oder durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Resorcin und 1·5 Thln. Eisessig mit 1·9 Thln. Chlorzink auf 150°. Man wäscht das Produkt mit Salz-

säure, löst in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure um. Rhombische Blättchen, welche bei 142° schmelzen. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Durch Kochen mit Eisessig und Chlorzink entstehen zwei complicirte Körper, das Resacetëin (42), $C_{16}H_{12}O_4$, und Acetfluorescëin (42), $C_{24}H_{18}O_5$. Das erstere ist amorph, letzteres bildet braunrothe, mikroskopische Nadeln. Seine verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren grün. Durch Salpetersäure entsteht aus Resacetophenon

Nitroresacetophenon (41), $C_6H_2(NO_2)(OH)_2COCH_3$, welches in schwach gelben, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird durch Zinn und Salzsäure in das salzsaure

Amidoresacetophenon (42), $C_6H_2(NH_2)(OH)_2COCH_3 \cdot HCl$, übergeführt, welches glänzende Prismen bildet.

Chinacetophenon (43), $C_6H_3(OH)_2COCH_3$, aus Hydrochinon, Eisessig und Chlorzink dargestellt, bildet gelbliche, dem Salmiak ähnliche Krystalle, welche bei 202° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Trioxyacetophenon, Gallacetophenon (42), $C_6H_2(OH)_3COCH_3$, analog dem vorigen, aus Pyrogallol dargestellt, bildet perlmutterglänzende, bei 168° schmelzende Blättchen. Leicht löslich in heissem Wasser. Das Kaliumsalz, $C_8H_8O_4 \cdot KOH$, bildet Nadeln.

Ketone, $C_9H_{10}O$. Aethylphenylketon, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_6H_5}$, entsteht durch Destillation von propionsaurem und benzoesaurem Calcium (44), durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylchlorid (45), durch Eintragen von Natrium (46) auf in Aether gelöstes Jodäthyl und Benzoylchlorid und durch Einwirkung von Propionylchlorid (47) auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bei 18·5° schmelzende Tafeln (71). Siedet bei 210—211° (47), resp. 215·5° unter 750 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·01 bei 22·5°. Wird zu Essigsäure uud Benzoesäure oxydirt.

Oxim (47), $C_6H_5C(NOH)C_2H_5$. Farbloses Oel.

Nitroaethylphenylketon (44), $C_6H_4(NO_2)COC_2H_5$. Beim Nitriren des Ketons entsteht ein flüssiges und ein krystallinisches, bei 100° schmelzendes Nitroderivat, von denen letzteres mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat liefert.

Bromid (47), $C_6H_5COC_2H_4Br$. Dunkles, die Augen heftig reizendes Oel.

Anilid (47), $C_6H_5COC_2H_4NHC_6H_5$. Gelbe, glänzende, bei 38° schmelzende Krystalle.

Rhodanid (47), $C_6H_5COC_2H_4SCN$. Farbloses Oel.

Methylbenzylketon, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2C_6H_5}$. Durch Destillation von essigsaurem und phenylessigsaurem Calcium (48) und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phenylessigsäurechlorid (49) dargestellt, ist eine bei 215° siedende Flüssigkeit Spec. Gew. 1·010 bei 30°. Vereinigt sich leicht mit saurem schwefligsaurem Natrium. Wird zu Essigsäure und Benzoesäure oxydirt. Das Acetoxim (72) schmilzt bei 180—181°.

Methyltolylketon, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_4CH_3}$. Methyl-m-Tolylketon (28), $\underset{1}{CH_3}C_6H_4\underset{3}{COCH_3}$, soll durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol und Chloracetyl entstehen (105). Als Ausgangspunkt für seine Derivate dient das unten beschriebene Methyl-o-Amido-m-Tolylketon.

Methyl-o-Jod-m-Tolylketon (28), $\underset{1}{CH_3}C_6H_3\underset{2}{J}\underset{5}{COCH_3}$, aus der Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet schwach gelbe Prismen, welche bei 39° schmelzen. In Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Wird zu Jodisophtalsäure oxydirt, welche beim Kochen mit Kalilauge p-Oxybenzoesäure liefert.

Methyl-o-Amido-m-Tolylketon (28), $\underset{1}{CH_3}C_6H_3\underset{2}{NH_2}\underset{5}{COCH_3}$, wird durch Erhitzen

von o-Toluidin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink dargestellt. Weisse Nadeln oder Prismen, welche bei 202° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 280—284°. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, wenig in Benzol und Petroläther. Schwache Base.

Salzsaures Salz, $C_9H_{11}NO \cdot HCl$. Weisse Prismen.

Schwefelsaures Salz $(C_9H_{11}NO)_2SO_4H_2$. Kleine, weisse Nadeln.

Acetylverbindung, $CH_3C_6H_3{<}^{COCH_3}_{NHCOCH_3}$. Weisse, bei 143—144° schmelzende Krystalle.

Dimethylverbindung, $CH_3C_6H_3{<}^{COCH_3}_{N(CH_3)_2}$. Schwachgelbe Prismen, bei 95° schmelzend.

Methyl-o-Oxy-m-Tolylketon (28), $\underset{1}{CH_3}C_6H_3 \cdot \underset{2}{OH}\underset{5}{COCH_3}$, aus der Diazoverbindung dargestellt, krystallisirt in röthlichen Prismen, welche bei 104° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Methyl-p-Tolylketon (50), $\underset{1}{CH_3}C_6H_4\underset{4}{COCH_3}$, entsteht durch Erhitzen von Acetanhydrid, resp. Acetylchlorid (55) und Toluol mit Aluminiumchlorid oder durch Oxydation von Cymol (87). Siedet bei 217°, resp. 220°. Wird durch verdünnte Salpetersäure zu p-Toluylsäure, durch Kaliumpermanganat zu Terephtalsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Brom entsteht das

Dibromid, $C_9H_8Br_2O$, welches grosse, glänzende, bei 100° schmelzende Blätter bildet und beim Erhitzen mit essigsaurem Kalium beide Bromatome verliert. Ein mit demselben isomeres, bei 55° schmelzendes Dibromid ist aus Methyldibromatrolactinsäure (51) dargestellt.

Oxim, $CH_3C(NOH)C_6H_4CH_3$. Farblose, bei 88° schmelzende Krystalle (87).

Orcacetophenon, $C_6H_2CH_3(OH)_2COCH_3$ (107), aus Orcin, Phosphoroxychlorid und Eisessig dargestellt, bildet seideglänzende, bei 146° schmelzende Nadeln.

Ketone, $C_{10}H_{12}O$. Propylphenylketon, $CO{<}^{CH_2CH_2CH_3}_{C_6H_5}$, entsteht durch Destillation von buttersaurem mit benzoesaurem Calcium (52, 53), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Butyrylchlorid und durch Zerlegung von Aethylbenzoylessigäther (65). Siedet bei 220—222°. Spec. Gew. = 0·990 bei 15°. Wird zu Benzoesäure und Propionsäure (53) oxydirt. Durch Einwirkung von Chlorchromsäure entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}O \cdot 2CrO_2Cl_2$, welche mit Wasser das Aldehydketon, $C_6H_5COC_2H_4COH$ (106) liefert.

Isopropylphenylketon, $CO{<}^{CH(CH_3)_2}_{C_6H_6}$, aus isobuttersaurem und benzoesaurem Calcium (54) dargestellt, siedet bei 209—217°. Wird zu Kohlensäure, Essigsäure und Benzoesäure oxydirt.

Oxim, $(CH_3)_2CHC(NOH)C_6H_5$ (70). Bei 58° schmelzende Blättchen.

Aethylbenzylketon (49), $CO{<}^{C_2H_5}_{CH_2C_6H_5}$, aus Phenylessigsäurechlorid und Zinkäthyl dargestellt, siedet bei 225—226°. Spec. Gew. = 0·998 bei 17·5°. Wird zu Propionsäure und Benzoesäure oxydirt.

Methylphenaethylketon, $CO{<}^{CH_3}_{CH_2CH_2C_6H_5}$, entsteht durch Destillation von essigsaurem mit hydrozimmtsaurem Calcium und durch Kochen von Benzylacetessigäther, $CH_3COCH(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$, mit alkoholischem Kali. Siedet bei 235—236°. Spec. Gew. = 0·989 bei 23·5°. Giebt mit saurem schwefligsaurem Natrium die Verbindung $C_{10}H_{12}O \cdot NaHSO_3 + H_2O$. Wird zu Kohlensäure, Essigsäure und Benzoesäure oxydirt. Ueber einige Derivate des Methylphenäthylketons s. p-Nitro-β-phenylmilchsäureketon, $CO{<}^{CH_3}_{CH_2CH(OH)C_6H_4NO_2}$ (pag. 538).

Methylxylylketon, $CO<\substack{CH_3\\C_6H_3(CH_3)_2}$. Die drei isomeren Ketone entstehen aus den drei Xylolen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Methyl-o-Xylylketon (55), $C_6H_3CO\underset{1}{C}H_3C\underset{3}{H}_3C\underset{4}{H}_3$. Farbloses Oel, welches bei 243° siedet. Wird durch Kaliumpermanganat zu p-Xylylsäure (Schmp. 163°) oxydirt. Bildet leicht Condensationsprodukte.

Methyl-m-Xylylketon (55), $C_6H_3CO\underset{1}{C}H_3\underset{2}{C}H_3C\underset{4}{H}_3$. Farbloses, pfefferminzähnlich riechendes Oel, welches bei 227—228° siedet. Wird durch Kaliumpermanganat zu m-Dimethylbenzoylameisensäure, durch Salpetersäure zu 1, 2, 4-Dimethylbenzoesäure (Schmp. 120°) oxydirt.

Methyl-p-Xylylketon (56), $C_6H_3CO\underset{1}{C}H_3\underset{2}{C}H_3C\underset{5}{H}_3$. Farbloses Oel, welches bei 224—225° siedet. Spec. Gew. = 0·9962 bei 19°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. Wird durch kaltes Kaliumpermanganat zu p-Dimethylbenzoylameisensäure, durch Salpetersäure zu 1, 2, 5-Dimethylbenzoesäure oxydirt.

Methyläthylchlorphenylketon (95), $CO<\substack{CH_3\\C_6H_3ClC_2H_5}$, entsteht durch Oxydation von Diäthylchlorbenzol. Fest. Siedet bei 265—270°.

Ketone, $C_{11}H_{14}O$. Isobutylphenylketon (57), $CO<\substack{CH_2CH(CH_3)_2\\C_6H_5}$, aus isovaleriansaurem und benzoesaurem Calcium dargestellt, ist ein bei 225 bis 226° siedendes Oel. Spec. Gew. = 0·993 bei 17·5°. Wird zu Essigsäure, Isobuttersäure und Benzoesäure oxydirt.

Aethyl-p-Xylylketon (58), $CO<\substack{C_2H_5\\C_6H_3(CH_3)_2}$, aus p-Xylol und Propionylchlorid mittelst Aluminiumchlorid dargestellt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 237—238° siedet. Leichter als Wasser. Wird durch Kaliumpermanganat zu Xylylcarbonsäure und Dimethylbenzoylessigsäure oxydirt.

Diäthylacetophenon (65), $CO<\substack{CH(C_2H_5)_2\\C_6H_5}$, aus Diäthylbenzoylessigsäure dargestellt, ist ein bei 229—231° siedendes Oel.

Phenylbutylketonbromid, $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2CH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf sogen. Benzoyltetramethylencarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_3$. Bei 61° schmelzende Blättchen.

Hexylphenylketon (91), $CO<\substack{C_6H_{13}\\C_6H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptoylchlorid, $C_6H_{13}COCl$, und Benzol. Siedet unter 15 Millim. Druck bei 15·5° und schmilzt bei 17°.

Acetoxim, $C_6H_{13}C(NOH)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 55° schmelzen.

Hexyldimethylamidophenylketon, $C_6H_{13}COC_6H_4N(CH_3)_2$, schmilzt bei 72·5° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 278°. Das Oxim krystallisirt in silberglänzenden, bei 99·5° schmelzenden Blättchen.

Pentadecylphenylketon (91), $CO<\substack{C_{15}H_{31}\\C_6H_5}$, aus Palmitylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt, krystallisirt in glänzenden Blättern oder Tafeln. Schmilzt bei 59° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 250·5°. In Aether und warmem Alkohol leicht löslich. Wird zu Benzoesäure und Pentadecylsäure oxydirt

Ketone mit ungesättigten Radikalen.

Methylcinnamylketon, Benzalaceton, $CO<\substack{CH_3\\CH{=}CH-C_6H_5}$. Das

selbe entsteht durch Destillation von essigsaurem mit zimmtsaurem Calcium (59), durch Kochen von Zimmtsäure mit Methylalkohol und Chlorzink (61) und durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Benzaldehyd und Aceton (60).



$$C_6H_5COH + CH_3COCH_3 = C_6H_5CH = CH - COCH_3 + H_2O.$$

Zur Darstellung (60) werden 20 Thle. Benzaldehyd und 40 Thle. reines Aceton mit 1800 Thln. Wasser gut geschüttelt und 20 Thle. 10proc. Natronlauge hinzugefügt. Nach 3 bis 4tägigem Stehen wird mit Aether ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt.

Dicke quadratische Tafeln, welche bei 41—42° schmelzen. Siedet ohne merkliche Zersetzung bei 260—262°. Besitzt einen angenehmen, an Cumarin und Rhabarber erinnernden Geruch und verursacht Jucken auf der Haut. Wird von conc. Schwefelsäure mit dunkelorangerother Färbung gelöst. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natrium. Mit Benzaldehyd und Natronlauge liefert es Dibenzalaceton, $CO(CO = CH - C_6H_5)_2$. Durch unterchlorigsaure Salze wird Zimmtsäure gebildet (110). Das Oxim (78) krystallisirt in weissen, bei 110° schmelzenden Nadeln.

o-Nitromethylcinnamylketon (62), $CO\langle^{CH_3}_{CH=CH-C_6H_4NO_2}$, entsteht aus o-Nitro-β-phenylmilchsäureketon, $CO\langle^{CH_3}_{CH_2CH(OH)C_6H_4NO_2}$, durch Wasserabspaltung, welche durch Kochen mit Acetanhydrid bewirkt wird. Es bildet sich auch neben der Paraverbindung beim Nitriren von Methylcinnamylketon und durch Kochen von o-Nitrocinnamylacetessigester (79) mit Schwefelsäure. Krystallisirt in Warzen oder flachen Nadeln, welche bei 58—59° schmelzen. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Löst man das Keton in Alkohol, fügt alkoholisches Kali und nach einigen Stunden Säure hinzu, so entsteht ein braunrother Niederschlag, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit beim Kochen und auf Zusatz von Natronlauge Indigblau abscheidet. Wird zu o-Nitrobenzoesäure oxydirt. Giebt bei der Reduction α-Methylchinolin (109).

o-Nitro-β-Phenylmilchsäureketon (62), $CO\langle^{CH_3}_{CH_2CH(OH)C_6H_4NO_2}$, entsteht durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge oder Barytwasser auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Aceton und Wasser. Krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Chloroform in kurzen, dicken Prismen, welche bei 67—68° schmelzen. Ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen etwas Indigblau ab. Die Abscheidung erfolgt sehr leicht nach Zusatz von Natronlauge zu der heissen, wässerigen Lösung.

p-Nitromethylcinnamylketon (62), $CO\langle^{CH_3}_{CH=CH-C_6H_4NO_2}$, durch Einwirkung von Acetanhydrid auf p-Nitro-β-Phenylmilchsäureketon und durch Nitriren von Methylcinnamylketon dargestellt, schmilzt bei 110°.

p-Nitro-β-Phenylmilchsäureketon (63), $CO\langle^{CH_3}_{CH_2-CH(OH)C_6H_4NO_2}$, analog der Orthoverbindung aus p-Nitrobenzaldehyd dargestellt, bildet grosse, farblose Krystalle, welche bei 58° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser.

Phenoxyessigsäuremethylcinnamylketon (93), $CO\langle^{CH=CH-C_6H_4OCH_2CO_2H}_{CH_3}$.

Die drei isomeren Verbindungen entstehen durch Condensation der drei Aldehydophenoxyessigsäuren mit Acetaldehyd.

o-Keton. Bei 108° schmelzende Krystalle.

p-Keton. Bei 177—178° schmelzende Krystalle.

m-Keton. Prismen, bei 122° schmelzend.

o-Oxymethylcinnamylketon, o-Cumarsäuremethylketon (82), $CH_3COCH = CH - C_6H_4OH$, entsteht durch Einwirkung von Emulsin auf Gluco-o-cumarsäuremethylketon, $CH_3COCH = CH - C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)$. Weisse, bei 139° schmelzende Nadeln. Die Glucoverbindung wird aus Helicin dargestellt, schmilzt bei 192° und giebt ein bei 173° schmelzendes Oxim.

Benzoyltrimethylen (73, 74), $C_6H_5 - CO - CH - CH_2$ (CH und CH_2 durch CH_2 verbunden), entsteht beim Erhitzen von Benzoyltrimethylencarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Bei 239—239·5° siedendes Oel.

Benzoyltrimethylenoxim (75), $C_6H_5 - C(NOH) - CH - CH_2$ (CH und CH_2 durch CH_2 verbunden), Blättchen, welche bei 86—87° schmelzen.

Allylacetophenon (76), $C_6H_5COCH_2 \cdot C_3H_5$, aus Allylbenzoylessigsäure dargestellt, bildet ein dickes, bei 238° siedendes Oel. Verbindet sich mit 2 At. Brom.

Benzoyltetramethylen (73), ist nach neueren Untersuchungen kein Keton.

Cinnamenylvinylmethylketon (80), $CO<^{CH_3}_{CH=CH-CH=CH=C_6H_5}$, entsteht neben Dicinnamenylvinylketon durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton mit Natronlauge und krystallisirt aus Aether in grossen, rhombischen Platten, welche bei 68° schmelzen. In Wasser wenig löslich. Geht allmählich, besonders bei Sommertemperatur in ein dunkelgelbes, stechend riechendes Oel über. Bildet ein Dibromid, welches bei 173·5° schmilzt. Beim Kochen mit unterchlorigsaurem Natron wird das Keton in Chloroform und Cinnamenylacrylsäure übergeführt.

o-Nitrocinnamenylvinylketon (81), $CH_3COC_4H_4C_6H_4NO_2$, wird aus o-Nitrozimmtaldehyd und Aceton dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben, breiten Nadeln. Siedep. 73·5°.

Dicinnamenylvinylketon, $CO<^{C_4H_4C_6H_5}_{C_4H_4C_6H_5}$. Goldgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln.

Diketone.

Benzoylaceton (83, 84), $C_6H_5COCH_2COCH_3$, entsteht, neben Acetophenon, durch längeres Kochen von Benzoylacetessigäther mit Wasser und durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aceton und Benzoesäureäthyläther (104). Es kann von dem Acetophenon durch seine Löslichkeit in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure getrennt werden. Weisse Nadeln, welche bei 58° schmelzen. Unzersetzt destillirbar und flüchtig mit Wasserdämpfen. Besitzt einen angenehmen, lange haftenden Geruch. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine bordauxrothe Färbung. Das Keton enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, daher in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Acetophenon.

Natriumsalz (83) bildet gelbe Blättchen.

Silbersalz (83), $C_{10}H_9O_2Ag$. Weisses Krystallpulver.

o-Nitrobenzoylaceton (85), $C_6H_4(NO_2)COCH_2COCH_3$, aus o-Nitrobenzoylessigäther dargestellt, bildet gelbe, bei 55° schmelzende Krystalle.

Benzoylacetonamin (84), $C_{10}H_{11}NO$. Durch Erhitzen des Ketons mit concentrirtem Ammoniak auf 120° entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, quadratischen Krystallen, welche bei 143° schmelzen. Unzersetzt destillirbar. Wird durch Kochen mit Mineralsäuren zersetzt.

Dibenzoylaceton (84), $^{C_6H_5CO}_{C_6H_5CO}>CHCOCH_3$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylaceton dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 102° schmelzenden Nadeln.

Benzoylacetoxim (86), $C_6H_5C_3H_5O\cdot C(NOH)$. Weisse Schuppen, welche bei 65·5—66° schmelzen.

Isonitrosobenzoylaceton (86), $C_6H_5COC(NOH)COCH_3$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Benzoylacetonnatrium. Weisse, bei 123·5—124° schmelzende Nadeln. Mit gelber Farbe in Alkalien löslich. Durch Einwirkung von Hydroxylamin erhält man die Verbindung $C_6H_5[C(NOH)]_2COCH_3$, welche in weissen Nadeln krystallisirt. Schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 179°.

Phenylacetylaceton (84), $C_6H_5CH_2COCH_2CO\cdot CH_3$, wird durch Kochen von Phenylacetylacetessigäther mit Wasser dargestellt. Oel, welches unter 748 Millim. Druck bei 266—269° siedet. In kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Natriumsalz ist krystallinisch. Silbersalz, $C_{11}H_{11}O_2Ag$, bildet weisse Flocken.

Acetophenonaceton, $C_6H_5COCH_2CH_2COCH_3$. Durch Kochen der Acetophenonacetessigsäure (88), $C_6H_5COCH_2CH{<}^{COOH}_{COCH_3}$, mit Alkohol dargestellt, ist ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser. In kaltem Wasser wenig, in heissem etwas leichter löslich. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Kochen mit Acetanhydrid (89) entsteht neben Dehydroacetophenon, $C_{11}H_{10}O$, welches bei 82—83° schmelzende Blätter bildet, Methylphenylfurfuran (90). Der letztere Körper entsteht ausschliesslich beim Kochen des Ketons mit Salzsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Methylphenylpyrrol, während durch Phosphorpentasulfid Methylphenylthiophen gewonnen wird (Bd. 4, pag. 207).

Isonitrosoacetophenonaceton (88), $C_{11}H_{12}O(NOH)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, weissen, bei 122—123° schmelzenden Nadeln.

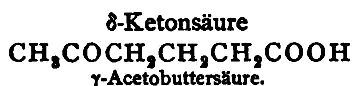
Cinnamylaceton (79), $C_6H_5CH=CH-CO-CH_2-CO-CH_3$. Es ist nur die o-Nitroverbindung, durch Zersetzung des o-Nitrocinnamylacetessigäthers dargestellt. Schwefelgelbe Prismen, welche bei 108° erweichen, bei 112—113° schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem und in Aether. Geht durch Reduction mit Zinnchlorür in Acetonylchinolin, $C_9H_6N\cdot CH_2COCH_3$, über.

p-Phenylendiacrylmethylketon (94), $C_6H_4{<}^{CH=CH-CO-CH_3}_{CH=CH-CO-CH_3}$, entsteht durch Condensation von Terephtalaldehyd mit Aceton. Nadeln, welche bei 156° schmelzen. A. Weddige.

Ketonsäuren. Die Ketonsäuren enthalten ausser Carboxyl »COOH« das den Ketonen eigenthümliche Radikal Carbonyl »CO« in directer Bindung mit zwei Kohlenstoffatomen. Sie besitzen dementsprechend den Charakter von Säuren und Ketonen mit allen denselben zukommenden Eigenschaften. Man kann die Ketonsäuren nach der Anzahl der vorhandenen Carbonyle in Mono- und Diketonsäuren, nach der Anzahl der Carboxyle in ein- und mehrbasische Ketonsäuren eintheilen. Es existiren Ketonsäuren der fetten und aromatischen Reihe.

Monoketonsäuren. Je nachdem das Radikal »CO« direkt mit dem Carboxyl verbunden oder durch eins, resp. mehrere Kohlenstoffatome von demselben getrennt ist, unterscheidet man α-, β-, γ-, δ-Ketonsäuren, z. B.

α-Ketonsäuren	β-Ketonsäuren	γ-Ketonsäuren
$CH_3COCOOH$ Brenztraubensäure	CH_3COCH_2COOH Acetessigsäure	$CH_3COCH_2CH_2COOH$ Lävulinsäure.
$C_6H_5COCOOH$ Benzoylameisensäure	$C_6H_5COCH_2COOH$ Benzoylessigsäure	$C_6H_5COCH_2CH_2COOH$ Benzoylpropionsäure.
$CO{<}^{COOH}_{COOH}$ Mesoxalsäure	$CH_3COCH{<}^{COOH}_{COOH}$ Acetylmalonsäure	$CH_3COCH{<}^{CH_2COOH}_{CH_2COOH}$ β-Acetglutarsäure.



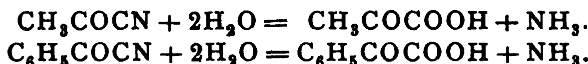
δ-Ketonsäure

$CH_3COCH_2CH_2CH_2COOH$

γ-Acetobuttersäure.

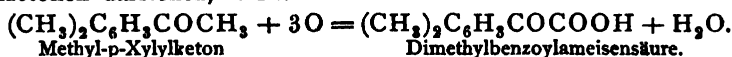
Allgemeine Bildungsweisen der Monoketonsäuren.

α-Ketonsäuren entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf Säurecyanide in der Wärme:



$$CH_3COCN + 2H_2O = CH_3COCOOH + NH_3.$$
$$C_6H_5COCN + 2H_2O = C_6H_5COCOOH + NH_3.$$

Aromatische α-Ketonsäuren lassen sich auch durch Oxydation von aromatischen Ketonen darstellen, z. B.:



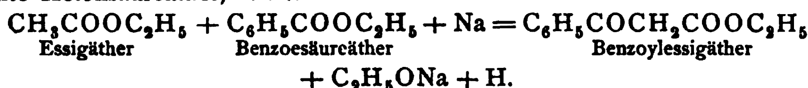
$$\underset{\text{Methyl-p-Xylylketon}}{(CH_3)_2C_6H_3COCH_3} + 3O = \underset{\text{Dimethylbenzoylameisensäure.}}{(CH_3)_2C_6H_3COCOOH} + H_2O.$$

β-Ketonsäuren. Die Natriumverbindungen derselben entstehen durch Einwirkung von Natrium auf die Aether gesättigter Fettsäuren:



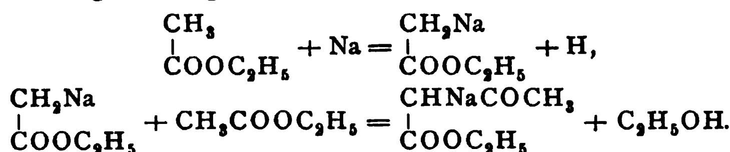
$$\underset{\text{Essigäther.}}{2CH_3COOC_2H_5} + 4Na = \underset{\text{Natriumacetessigäther.}}{CH_3COCHNaCO_2C_2H_5} + 3C_2H_5ONa.$$

Wirkt das Natrium auf Gemenge verschiedener Aether, so entstehen gemischte Ketonsäureäther, z. B.:



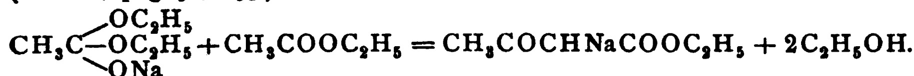
$$\underset{\text{Essigäther}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{Benzoesäureäther}}{C_6H_5COOC_2H_5} + Na = \underset{\text{Benzoylessigäther}}{C_6H_5COCH_2COOC_2H_5}$$
$$+ C_2H_5ONa + H.$$

Ueber die Entstehung der β-Ketonsäureäther herrschen verschiedene Ansichten. Nach FRANKLAND und DUPPA, denen sich auch BAEYER anschliesst (Ber. 18, pag. 3454), entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther zuerst Natriumessigäther, welcher mit einem zweiten Mol. Essigäther in Alkohol und Natriumacetessigäther umgewandelt wird:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + Na = \begin{matrix} CH_2Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H,$$
$$\begin{matrix} CH_2Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3COOC_2H_5 = \begin{matrix} CHNaCOCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

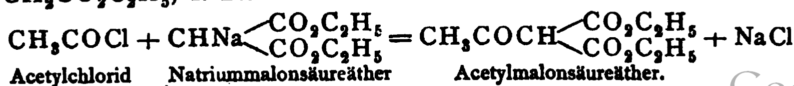
Nach CLAISEN wird bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther unter Zerfall eines Moleküls zuerst die Verbindung, $CH_3C{\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{smallmatrix}}$, gebildet, welche mit einem zweiten Mol. Essigäther in Natriumacetessigäther und Alkohol zerfällt. (Ber. 20, pag. 51, 653.):



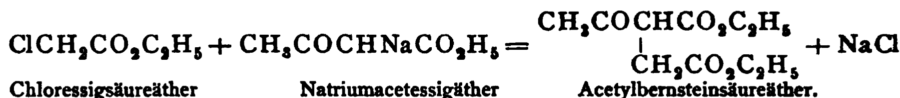
$$CH_3C{\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{smallmatrix}} + CH_3COOC_2H_5 = CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

Aus den β-Ketonsäureäthern von der allgemeinen Formel $R'COCH_2CO_2C_2H_5$ lassen sich durch successive Behandlung mit Natrium und Jodalkylen eine grosse Anzahl neuer Säuren darstellen (vergl. Bd. I, pag. 10).

Zweibasische β-Ketonsäuren entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriummalonsäureäther und von Chlorkohlensäureäther oder Monohalogenfettsäureäthern auf die Natriumverbindungen der β-Ketonsäureäther, $R'COCH_2CO_2C_2H_5$, z. B.:



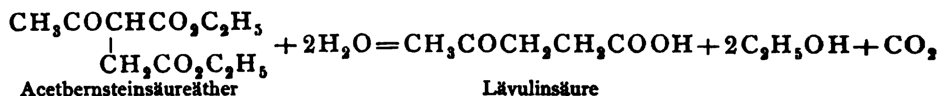
$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3COCl} + \underset{\text{Natriummalonsäureäther}}{CHNa{\begin{smallmatrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix}}} = \underset{\text{Acetylmalonsäureäther.}}{CH_3COCH{\begin{smallmatrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix}}} + NaCl$$


$ClCH_2CO_2C_2H_5 + CH_3COCHNaCO_2H_5 = CH_3COCHCO_2C_2H_5 \,|\, CH_2CO_2C_2H_5 + NaCl$

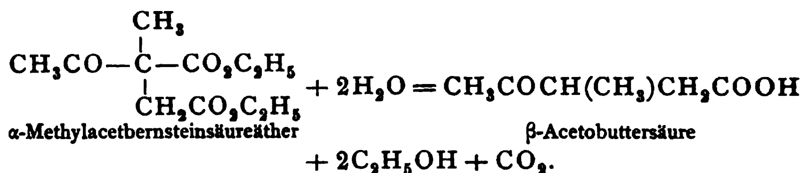
Chloressigsäureäther Natriumacetessigäther Acetylbernsteinsäureäther.

Die auf diese Weise entstehenden Säuren enthalten noch ein durch Natrium ersetzbares Wasserstoffatom und können daher durch Behandlung mit Natrium und Jodalkylen in kohlenstoffreichere Dicarbonsäuren übergeführt werden.

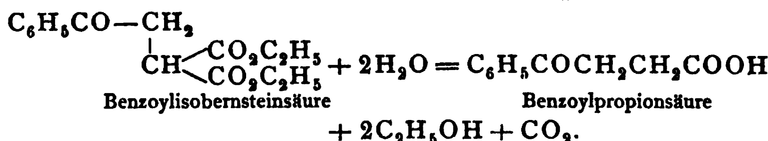
γ-Ketonsäuren entstehen durch Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol aus Bernsteinsäureäthern, in welchen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradikal substituirt ist, sowie aus deren Homologen. Die Umsetzung erfolgt durch verdünnte Alkalien oder Säuren.


$CH_3COCHCO_2C_2H_5 \,|\, CH_2CO_2C_2H_5 + 2H_2O = CH_3COCH_2CH_2COOH + 2C_2H_5OH + CO_2$

Acetbernsteinsäureäther Lävulinsäure

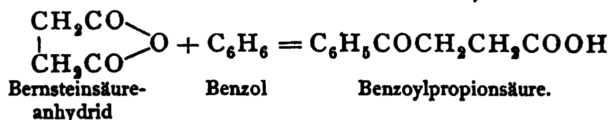

$CH_3CO-C(CH_3)(CO_2C_2H_5)-CH_2CO_2C_2H_5 + 2H_2O = CH_3COCH(CH_3)CH_2COOH + 2C_2H_5OH + CO_2.$

α-Methylacetbernsteinsäureäther β-Acetobuttersäure


$C_6H_5CO-CH_2 \,|\, CH<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + 2H_2O = C_6H_5COCH_2CH_2COOH + 2C_2H_5OH + CO_2.$

Benzoylisobernsteinsäure Benzoylpropionsäure

γ-Ketonsäuren mit aromatischen Radikalen lassen sich auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Bernsteinsäureanhydrid, resp. Chlorid und einem aromatischen Kohlenwasserstoff darstellen, z. B.:

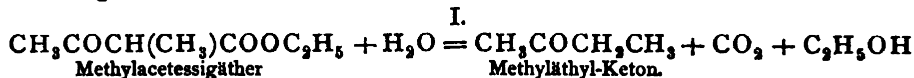

$CH_2CO \,|\, CH_2CO > O + C_6H_6 = C_6H_5COCH_2CH_2COOH$

Bernsteinsäure-anhydrid Benzol Benzoylpropionsäure.

Ueber die Constitution der γ-Ketonsäuren siehe Ann. 236, pag. 225.

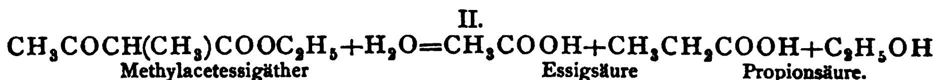
Eigenschaften und Umwandlungen der Monoketonsäuren. Die α- und γ-Ketonsäuren sind im freien Zustande beständige Körper; die β-Ketonsäuren sind sehr unbeständig und zerfallen leicht unter Aufnahme von Wasser in ein Keton und Kohlensäure. Die Aether der β-Ketonsäuren sind beständige Verbindungen. Unter dem Einflusse von Säuren oder Alkalien erleiden dieselben unter Wasseraufnahme eine Spaltung, welche nach zwei Richtungen erfolgen kann. Es entsteht entweder ein Keton, Kohlensäure und Alkohol, oder es bildet sich Essigsäure und eine Carbonsäure, z. B.:

I.


$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COCH_2CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$

Methylacetessigäther Methyläthyl-Keton.

II.


$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + CH_3CH_2COOH + C_2H_5OH$

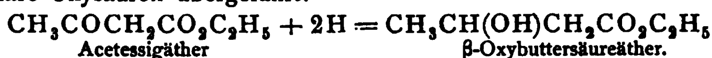
Methylacetessigäther Essigsäure Propionsäure.

Die beiden Reactionen verlaufen gewöhnlich gleichzeitig nebeneinander. Bei Anwendung von Baryt oder sehr verdünnter Kalilauge als Spaltungsmittel überwiegt jedoch die Ketonbildung, während bei Anwendung von überschüssiger, con-

centrirter, alkoholischer Kalilauge die Säurebildung die vorherrschende ist (vergl. Bd. I, pag. 10).

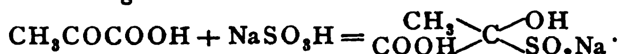
In ihren Umwandlungen, welche das Carboxyl betreffen, zeigen sich die Ketonsäuren im Allgemeinen den Ketonen ähnlich. Bei manchen Reactionen verhalten sie sich jedoch wie ungesättigte Oxysäuren, der Acetessigäther z. B. wie ein Oxycrotonsäureäther, $CH_3C(OH) = CH-COOC_2H_5$.

Analog den Ketonen werden die Ketonsäuren durch nascirenden Wasserstoff in secundäre Oxysäuren übergeführt:



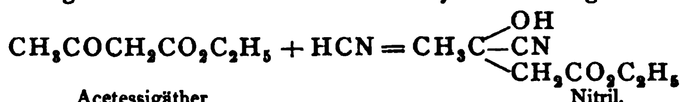
$$\underset{\text{Acetessigäther}}{CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} + 2H = \underset{\beta\text{-Oxybuttersäureäther.}}{CH_3CH(OH)CH_2CO_2C_2H_5}$$

Mit sauren schwefligsauren Alkalien entstehen Disulfitverbindungen:

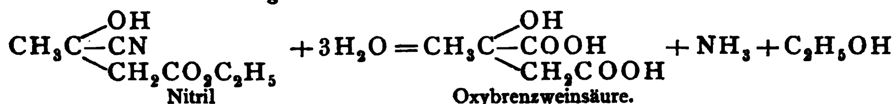


$$CH_3COCOOH + NaSO_3H = \frac{CH_3}{COOH}\!>\!C\!<\!\frac{OH}{SO_3Na}.$$

Mit Cyanwasserstoff entstehen Nitrile von Oxysäuren, welche unter dem Einfluss von wässeriger Salzsäure in zweibasische Oxysäuren übergehen:

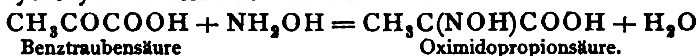


$$\underset{\text{Acetessigäther}}{CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} + HCN = \underset{\text{Nitril.}}{CH_3C\begin{cases}OH\\CN\\CH_2CO_2C_2H_5\end{cases}}$$



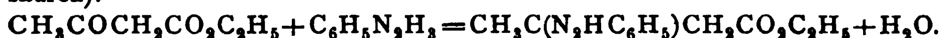
$$\underset{\text{Nitril}}{CH_3C\begin{cases}OH\\CN\\CH_2CO_2C_2H_5\end{cases}} + 3H_2O = \underset{\text{Oxybrenzweinsäure.}}{CH_3C\begin{cases}OH\\COOH\\CH_2COOH\end{cases}} + NH_3 + C_2H_5OH$$

Mit Hydroxylamin verbinden sie sich zu Oximidosäuren:



$$\underset{\text{Benztraubensäure}}{CH_3COCOOH} + NH_2OH = \underset{\text{Oximidopropionsäure.}}{CH_3C(NOH)COOH} + H_2O$$

Mit Hydrazinen, vorzüglich Phenylhydrazin, entstehen unter Wasseraustritt gut krystallisirende und schwer lösliche Hydrazinverbindungen (Nachweis von Ketonsäuren):



$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5N_2H_3 = CH_3C(N_2HC_6H_5)CH_2CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Die Abkömmlinge der Phenylhydrazine lassen sich in Chinizin- und Indolderivate überführen (s. Hydrazin- und Indigogruppe).

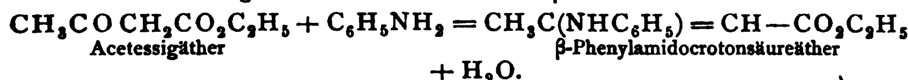
Ammoniak, fette und aromatische Amine können sich direkt unter Abspaltung von Wasser an Ketonsäuren anlagern, in einzelnen Fällen jedenfalls unter Bildung von ungesättigten Amidosäuren. Die Reaction erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur:



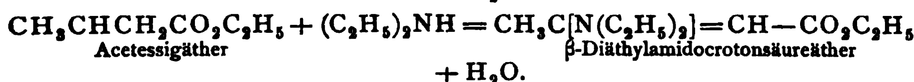
$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3COCOOH} + NH_3 = \underset{\text{Imidobrenztraubensäure.}}{CH_3C(NH)COOH} + H_2O$$



$$\underset{\text{Acetessigäther}}{CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} + NH_3 = \underset{\beta\text{-Amidocrotonsäureäther.}}{CH_5C(NH_2) = CH-CO_2C_2H_5} + H_2O$$



$$\underset{\text{Acetessigäther}}{CH_3CO\,CH_2CO_2C_2H_5} + C_6H_5NH_2 = \underset{\beta\text{-Phenylamidocrotonsäureäther}}{CH_3C(NHC_6H_5) = CH-CO_2C_2H_5} + H_2O.$$



$$\underset{\text{Acetessigäther}}{CH_3CHCH_2CO_2C_2H_5} + (C_2H_5)_2NH = \underset{\beta\text{-Diäthylamidocrotonsäureäther}}{CH_3C[N(C_2H_5)_2] = CH-CO_2C_2H_5} + H_2O.$$

Beim Erwärmen mit aromatischen Aminen, z. B. Anilin, entsteht aus Acetessigäther das Anilid der Acetessigsäure.



$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5NH_2 = CH_3COCH_2CONHC_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Das Anilid des Acetessigäthers, sowie die Phenylamidocrotonsäure und analoge Verbindungen der aromatischen Reihe, können in Oxychinoline übergeführt werden (Ber. 20, pag. 944; Ann. 236, pag. 70).

Chlor und Brom bilden Substitutionsprodukte der Ketonsäuren. Besonders leicht entstehen die Bromsubstitutionsprodukte von Monalkylverbindungen des Acetessigäthers. Dieselben gehen beim Erhitzen für sich oder mit Wasser resp. Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ungesättigte Ketonsäuren über, z. B.:

$$CH_3COCBr(CH_3)COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COC(CH_2)COOH + HBr + C_2H_5OH.$$
Brommethylacetessigäther — Tetrinsäure.

Phosphorpentachlorid wirkt gleichzeitig auf das Carboxyl und Carbonyl von Ketonsäuren ein. Die auf diese Weise entstehenden Chloride zerfallen jedoch unter Abspaltung von Salzsäure in die Chloride ungesättigter, chlorhaltiger Säuren, z. B.:



$$CH_3CCl_2CH_2COCl = CH_3-CCl=CH-COCl \text{ od. } CH_2=CCl-CH_2-COCl + HCl.$$
Dichlorbutyrylchlorid — Chlorcrotonylchlorid — Chlorisocrotonylchlorid.

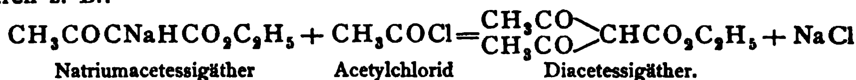
Salpetrige Säure wirkt auf ketonsaure Salze unter Bildung von Kohlensäure und Nitrosoketonen ein:



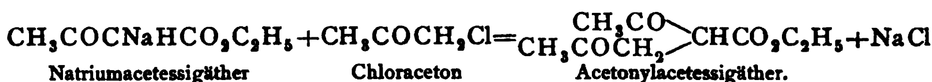
$$CH_3COCH(CH_3)COOH + NO_2H = CH_3COC(NOH)CH_3 + CO_2 + H_2O.$$
Methylacetessigsäure — Nitrosomethyläthylketon.

Ein ganz besonderes Verhalten zeigen die Methylenwasserstoffatome der β-Ketonsäuren. Ein Atom derselben ist durch Metalle ersetzbar. Mit Natrium erhält man aus dem Acetessigäther unter Wasserstoffentwickelung den Natriumacetessigäther, $CH_3COCNaHCO_2C_2H_5$. Derselbe giebt durch doppelte Umsetzung Salze von anderen Metallen. Durch Einwirkung von Jodalkylen enstehen aus demselben, wie schon pag. 541 angeführt wurde, Homologe des Acetessigäthers. Dieselben enthalten wiederum ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom, welches ebenfalls gegen Alkyl ausgetauscht werden kann.

Das Natrium der β-Ketonsäuren kann nicht nur gegen Alkyle, sondern auch gegen Säureradikale, Reste von Säureäthern und von Ketonen ausgetauscht werden. Es entstehen auf diese Weise Diketonsäuren und mehrbasische Monoketonsäuren z. B.:



$$CH_3COCNaHCO_2C_2H_5 + CH_3COCl = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5 + NaCl$$
Natriumacetessigäther — Acetylchlorid — Diacetessigäther.

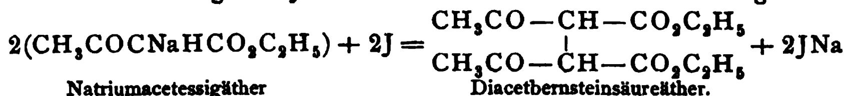


$$CH_3COCNaHCO_2C_2H_5 + CH_3COCH_2Cl = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3COCH_2 \end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5 + NaCl$$
Natriumacetessigäther — Chloraceton — Acetonylacetessigäther.



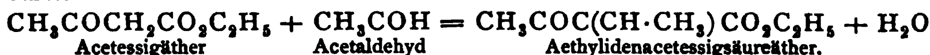
$$CH_3COCNaHCO_2C_2H_5 + CH_2ClCO_2C_2H_5 = \begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$
Natriumacetessigäther — Monochloressigäther — Acetbernsteinsäureäther.

Durch Einwirkung von Jod werden zweibasische Diketonsäuren gebildet:



$$2(CH_3COCNaHCO_2C_2H_5) + 2J = \begin{matrix} CH_3CO-CH-CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3CO-CH-CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2JNa$$
Natriumacetessigäther — Diacetbernsteinsäureäther.

Ungesättigte Monoketonsäuren sind nur wenig untersucht. Dieselben entstehen, wie schon oben erwähnt wurde, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Monobromalkylacetessigäthern. Sie lassen sich ausserdem durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemisch einer Ketonsäure und eines Aldehydes darstellen:



$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + CH_3COH = CH_3COC(CH \cdot CH_3)CO_2C_2H_5 + H_2O$$
Acetessigäther — Acetaldehyd — Aethylidenacetessigsäureäther.

Diketonsäuren. Die hauptsächlichsten, allgemeinen Bildungsweisen der Diketonsäuren sind bereits besprochen worden. Besonders bemerkenswerth

ist die Entstehung des Succinylobernsteinsäureäthers oder Chinontetrahydrür-dicarbonsäureäthers,

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad | \qquad\qquad\;\; | \\ CO_2C_2H_5-CH-CO-CH_2 \end{array}$$

, aus Bernsteinsäureäthyläther und Natrium:



$$2C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2 - 4Na = C_{12}H_{14}O_6Na_2 + 2NaOC_2H_5 + 4H.$$

Die Diketonsäuren verhalten sich bei vielen Reactionen analog den Monoketonsäuren; durch Natriumamalgam werden sie z. B. zu Oxysäuren reducirt, sie vereinigen sich unter Wasseraustritt mit einem resp. zwei Mol. Hydroxylamin etc.

Die Diketonsäuren, welche der allgemeinen Formel $R' - CO - CR'R' - CO - R'$ entsprechen, liefern mit Phenylhydrazin Pyrazole (Bd. 4, pag. 256).

Die Diketonsäuren der allgemeinen Formel $R' - CO - CR'R' - CR'R' - COR'$ geben mit Phenylhydrazin Pyridazine (Bd. 5, pag. 228). Durch Wasserabspaltung werden dieselben in Furfuranderivate, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen in Pyrrolderivate übergeführt (s. Furfurangruppe).

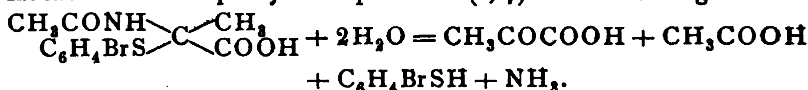
In Folgendem sind sämmtliche Ketonsäuren beschrieben, mit Ausnahme derjenigen, welche zwei aromatische Radikale enthalten, und welche sich von dem Acetessigäther und der Bernsteinsäure ableiten. Dieselben befinden sich in dem Artikel »Diphenyl«, »Acetessigäther« und »Bernsteinsäure«.

Ketonsäuren der Fettreihe.*) Monoketonsäuren. Gesättigte einbasische Ketonsäuren.

Brenztraubensäure, Acetylameisensäure, $CH_3COCOOH$, wurde bereits 1830 von BERZELIUS (1) dargestellt. Dieselbe entsteht bei der Destillation

*) 1) BERZELIUS, POGG. Ann. 36, pag. 1. 2) MOLDENHAUER, Ann. 131, pag. 338. 3) BECKURTS u. OTTO, Ber. 18, pag. 228. 4) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 17, pag. 840. 5) CLAISEN u. SHADWELL, Ber. 11, pag. 620, 1563. 6) BAUMANN u. PREUSSE, Ber. 12, pag. 806. 7) BAUMANN, Ber. 18, pag. 258. 8) ERLENMEYER, Ber. 14, pag. 321. 9) KLIMENKO, Ber. 3, pag. 465; 5, pag. 477; 7, pag. 1405. 10) BÖTTINGER, Ann. 188, pag. 393 u. ff. 11) WISLICENUS, Ann. 126, pag. 225. 12) BÖTTINGER, Ber. 9, pag. 404, 1061. 13) Ders., Ber. 12, pag. 1425. 14) BAUMANN, Ber. 18, pag. 258; ESKALES u. BAUMANN, Ber. 19, pag. 1787; BONGARTZ, Ber. 19, pag. 1933. 15) FISCHER u. JOURDAN, Ber. 16, pag. 2241. 16) GERSON, Ber. 19, pag. 2963. 17) BÖTTINGER, Ann. 208, pag. 122 u. ff. 18) BÖTTINGER, Ber. 15, pag. 1595; 16, pag. 2071. 19) HOFFMANN, Ber. 19, pag. 2555. 20) CLAISEN u. MORITZ, Ber. 13, pag. 2121. 21) MORITZ, Ber. 14, pag. 523. 22) CERESOLE, Ber. 15, pag. 1871. 23) CERESOLE, Ber. 15, pag. 1326. 24) OPPENHEIM, Ber. 5, pag. 1051. 25) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 316. 26) JOWANOWITSCH, W. Monatsh. 6, pag. 467. 27) ERHART, Wien. Monatsh. 6, pag. 511. 28) CLAISEN u. SHADWELL, Ber. 11, pag. 1566. 29) CLEWING, Journ. pr. Ch. 17, pag. 241. 30) WICHELHAUS, Ber. 1, pag. 265. 31) WISLICENUS, Ann. 148, pag. 208. 32) WICHELHAUS, Ann. 152, pag. 265. 33) CLERMONT, Ber. 6, pag. 72. 34) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 1236. 35) GRIMAUX, Ber. 7, pag. 596. 36) GROTE u. TOLLENS, Ann. 175, pag. 181; DIECK u. TOLLENS, Ann. 198, pag. 255; GROTE u. TOLLENS, Ann. 206, pag. 226; RODEWALD u. TOLLENS, Ann. 205, pag. 231; KENT u. TOLLENS, Ann. 227, pag. 228; BENTE, Ber. 8, pag. 416; 9, pag. 1157; WEHNER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707; CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 19, pag. 2569. 37) KENT u. TOLLENS, Ann. 227, pag. 228. 38) CONRAD, Ann. 188, pag. 222. 39) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 18, pag. 439. 40) GROTE, KEHRER u. TOLLENS, Ann. 206, pag. 207. 41) TOLLENS, Ann. 206, pag. 257. 42) KEHRER u. TOLLENS, Ann. 206, pag. 233. 43) WOLF, Ann. 208, pag. 104. 44) NEUGEBAUER, Ann. 227, pag. 97. 45) WOLF, Ann. 229, pag. 249 u. ff. 46) KREKELER u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 2018; BLOCK u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 706; KREKELER, Ber. 19, pag. 3269; Ann. 238, pag. 287. 47) PAAL, Ber. 19, pag. 551. 48) TAFEL, Ber. 19, pag. 2414. 49) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 17, pag. 2287. 50) WOLF, Ber. 20, pag. 425. 51) KEKULÉ u. STRECKER, Ann. 223, pag. 188. 52) CERESOLE, Ber. 15, pag. 1874. 53) OPPENHEIM u. HELLON, Ber. 10, pag. 699. 54) ISRAEL, Ann. 231, pag. 197 u. ff. 55) BISCHOFF, Ann. 206, pag. 313. 56) WOLF, Ann. 216, pag. 129. 57) THORNE,

von Weinsäure (1), Traubensäure (1) und Glycerinsäure (2); beim Kochen von $\alpha\alpha$-Dichlorpropionsäure, CH_3CCl_2COOH (3), und $\alpha\alpha$-Dibrompropionsäure (3) mit Silberoxyd oder Silbercarbonat, beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Dichlorpropionsäureäther (9) auf 130°, bei der Oxydation von milchsaurem Calcium (4) mit übermangansaurem Kalium, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetylcyanid, CH_3COCN (5), bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxalessigäther (87) und beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure (6, 7) mit Natronlauge:



$$\begin{matrix} CH_3CONH \\ C_6H_4BrS \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = CH_3COCOOH + CH_3COOH + C_6H_4BrSH + NH_3.$$

Zur Darstellung wird am besten Weinsäure mit saurem schwefelsaurem Kalium destillirt, und das Destillat einige Male fractionirt (50—60 § der theoretischen Menge).

Flüssigkeit, welche bei 165° unter geringer Zersetzung siedet, Spec. Gew. = 1·288 bei 18°. Sie riecht nach Essigsäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Wird beim längeren Stehen syrupartig. Wird die Säure auf 170° erhitzt (10), so entstehen Kohlensäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, Citraconsäure und Uvinsäure. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (4). Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser entsteht Essigsäure (4). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Kohlensäure und Aldehyd gebildet. Wird durch Salpetersäure (10) zu Kohlensäure und Oxalsäure, durch chromsaures Kalium (10) und Schwefelsäure zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Durch Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure wird sie zu Milchsäure (11) reducirt. Zink in alkoholischer Lösung reducirt zu Milchsäure und Dimethylweinsäure (10), $C_6H_{10}O_6$. Jodwasserstoff erzeugt Propionsäure. Durch Phosphorpentachlorid (9)

Ber. 14, pag. 2238; Young, Ann. 216, pag. 40. 58) Ceresole, Ber. 16, pag. 830. 59) Jones, Ann. 226, pag. 287. 60) Liebermann u. Klemann, Ber. 17, pag. 918. 61) Greiner, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 461. 62) Jourdan, Ann. 204, pag. 101. 63) Venable, Ber. 13, pag. 1651. 64) Kekulé u. Strecker, Ann. 223, pag. 170. 65) Demarçay, Ann. chem. et phys. (5) 20, pag. 433 ff. 66) Pawlow, Ber. 16, pag. 486; Fittig, Ber. 16, pag. 1940. 67) Pawlow, Ber. 16, pag. 1870. 68) Ders., Ber. 18 (R), pag. 182. 69) Perkin, Ber. 16, pag. 2136. 70) Ders., Ber. 19, pag. 2561. 71) Claisen u. Matthews, Ann. 218, pag. 170. 72) Wedel, Ann. 219, pag. 104. 73) Perkin, Ber. 17, pag. 1443. 74) James, Ann. 226, pag. 207. 75) Wolf, Ann. 201, pag. 47; Hofmann, Ann. 201, pag. 77. 76) v. Pechmann, Ber. 17, pag. 2542. 77) Dünschmann u. v. Pechmann, Ber. 18, pag. 2289. 78) Cornelius u. v. Pechmann, Ber. 19, pag. 1446. 79) Stokes u. v. Pechmann, Ber. 19, pag. 2694. 80) Conrad u. Guthzeit, Ber. 19, pag. 42. 81) Miehle, Ann. 190, pag. 323. 82) Conrad u. Guthzeit, Ber. 17, pag. 2287. 83) Elion, Ber. 16, pag. 1368, 2762; 19 (R), pag. 569. 84) James, Ann. 226, pag. 210. 85) Weltner, Ber. 17, pag. 67. 86) Paal, Ber. 18, pag. 58. 87) Wislicenus, Ber. 19, pag. 3225. 88) Ders., Ber. 20, pag. 589. 89) Fittig u. Daimler, Ber. 20, pag. 202. 90) Burton u. v. Pechmann, Ber. 20, pag. 145. 91) Perkin u. Obrembsky, Ber. 19, pag. 2045. 92) Hantzsch u. Wohlbrück, Ber. 20, pag. 1320. 93) Lang, Ber. 20, pag. 1326. 94) Liebig u. Wöhler, Ann. 26, pag. 298. 95) Bayer, Ann. 131, pag. 298. 96) Petrieff, Ber. 11, pag. 414. 97) Fischer, Ann. 215, pag. 283. 98) Deichsel, Journ. pr. Chem. 93, pag. 193. 99) Böttinger, Ann. 203, pag. 138. 100) Freund, Ber. 17, pag. 784. 101) Kekulé, Ann. 221, pag. 230 u. ff. 102) Gruber, Ber. 12, pag. 514. 103) Barth, Wien. Monatsh. 1, pag. 869. 104) Müller, Ber. 16, pag. 2985. 105) Block u. Tollens, Ann. 238, pag. 301. 106) Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. 20, pag. 1308. 107) Meyer u. Züblin, Ber. 11, pag. 693. 108) Meyer u. Janny, Ber. 15, pag. 1527. 109) Wleügel, Ber. 15, pag. 1057. 110) Fürth, Ber. 16, pag. 2180. 111) Bayer, Ann. 131, pag. 292. 112) Meyer u. Müller, Ber. 16, pag. 608, 1621. 113) Conrad u. Bischoff, Ann. 209, pag. 211. 114) Ebert, Ann. 229, pag. 65 u. ff. 115) Ceresole u. Köckert, Ber. 17, pag. 821. 116) Wleügel, Ber. 15, pag. 1053. 117) Rischbieht, Ber. 20, pag. 1772.

entsteht das Chlorid der α-Dichlorpropionsäure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die freie Säure bildet sich ein zersetzlicher Körper, $C_6H_8SO_5$? (12). Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf brenztraubensaures Silber (10) wird Thiomilchsäure, $C_3H_6O_2S$, auf brenztraubensaures Kalium Thiodilactylsäure, $C_6H_{10}O_4S$ (13), gebildet. Die Brenztraubensäure (14) vereinigt sich leicht mit Mercaptanen und Mercaptansäuren zu Derivaten der Thiomilchsäure z. B.:



$$CH_3COCOOH + C_6H_5SH = \frac{C_6H_5S}{CH_3}>C<\frac{OH}{COOH}.$$

Ammoniak erzeugt Imidobrenztraubensäure neben Pikolindicarbonsäure. Mit Hydroxylamin entsteht α-Oximidopropionsäure, $CH_3C(NOH)COOH$. Phenylhydrazin giebt auch in stark verdünnten Lösungen einen Niederschlag von Hydrazinbrenztraubensäure, $CH_3C(N_2HC_6H_5)COOH$. (Reaction auf Brenztraubensäure). Durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Cyankalium (16), welches in Alkohol suspendirt ist, wird das Kaliumsalz des Nitrils, $CH_3C\begin{matrix}OH\\ COOH\\ CN\end{matrix}$, gebildet. Beim Kochen von Brenztraubensäure (17) mit wenig Barythydrat entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure. Bei Zusatz von überschüssigem Baryt zu einer wässrigen Lösung von Brenztraubensäure (17) entsteht ein Niederschlag von basisch hydruvinsaurem Barium, welches sich beim Kochen mit Wasser in kohlensauren, oxalsauren, uvitinsauren, uvitonsauren und vielleicht essigsauren Baryt umsetzt. Brenztraubensäure (18) condensirt sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, unter Wasseraustritt. Beim Erhitzen mit Hippursäure (19) entsteht eine Säure, $C_{12}H_9NO_4$.

Salze. Dieselben sind, in der Kälte dargestellt, krystallinisch und werden beim Kochen der Lösungen amorph. Die aus den Salzen abgeschiedene Säure ist ebenfalls syrupartig.

Bariumsalz (1), $(C_3H_3O_3)_2Ba + H_2O$. Glänzende Schuppen.

Strontiumsalz (1), $(C_3H_3O_3)_2Sr + 2H_2O$. Schuppen.

Zinksalz (3), $(C_3H_3O_3)_2Zn + 3H_2O$. In Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Kupfer-, Blei- und Silbersalz sind ebenfalls krystallinisch.

Methyläther (24), $C_3H_3O_3\cdot CH_3$. Bei 134—137° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·154 bei 0°.

Aethyläther (25), $C_3H_3O_3\cdot C_2H_5$. Nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Glycidäther (26), $CH_3-CO-CO-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$, entsteht durch Destillation gleicher Moleküle Glycerin und Glycerinsäure (27) und durch Destillation von Glycerin mit Weinsäure (26). Monokline Krystalle, deren Schmelzp. zu 78° und 82° angegeben ist. Siedet bei 240—241°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Metalloxyden in seine Componenten. Bildet Salze (27). Das Calciumsalz, $\left(CH_3COCO_2CH_2CH<\frac{CH_2OH}{O}\right)_2Ca + 2H_2O$, bildet durchsichtige Krystalle. Kupfersalz, $(C_6H_9O_4)_2Cu + 3H_2O$, bildet tiefblaue Krystallkrusten.

Amid (28), $CH_3COCONH_2$. Dicke Prismen oder Tafeln, welche bei 124—125° schmelzen. Sublimirt bei 100°.

Nitril, CH_3COCN (Bd. II, pag. 633).

Brenztraubensäuredichlorpropionsäureanhydrid (3), $\frac{CH_3COCO}{CH_3CCl_2CO}>O$. Durch Erwärmen von dichlorpropionsaurem Silber dargestellt, ist eine stechend riechende, bei 150—170° siedende Flüssigkeit.

Verbindungen mit sauren schwefligsauren Salzen (29) entstehen leicht theils durch Verreinigung der Säure mit den wässrigen Lösungen der Salze, theils durch Einleiten von schwefliger Säure in traubensaure Salze. Es existiren neutrale und saure Salze. $C_3H_4O_3\cdot$

$KHSO_3$, krystallisirt in Octaëdern. $C_3H_4O_3 \cdot K_2SO_3 + H_2O$, ist krystallinisch. Die Salze des Strontiums und Calciums krystallisiren ebenfalls.

Imidobrenztraubensäure (17), $CH_3C(NH)COOH$. Das Ammonsalz wird, gemengt mit wenig Imidobrenztraubensäureamid, beim Versetzen der ätherischen oder alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure mit ebensolchem Ammoniak gefällt. Entsteht auch aus Brenztraubensäureäther. Höchst unbeständig. Die wässrige Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung und zerfällt beim Stehen, rascher beim Erhitzen in Kohlensäure, Ammoniak, Uvitoninsäure, $C_8H_7NO_4$ (Pikolindicarbonsäure), und

Uvitaminsäure, $C_9H_{12}NO_7$. Letztere ist ein Syrup, ihre Salze amorph.

Imidobrenztraubensaures Silber, $C_3H_4AgNO_2$, und Blei, $(C_3H_4NO_2)_2Pb$, bilden weisse Niederschläge.

Brombrenztraubensäure, $CH_2BrCOCOOH$, wird durch Erhitzen von Brenztraubensäure (30) mit Brom und Wasser bei 100° dargestellt. Sehr zersetzlicher Syrup. Aus dem Bromadditionsprodukt der Brenztraubensäure, $C_3H_4Br_2O_3$, entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine krystallinische Säure $C_3H_3BrO_3$ (31).

Dibrombrenztraubensäure, $CHBr_2COCOOH + 2H_2O$, entsteht neben wenig Pentabromaceton uud bisweilen neben Tribrombrenztraubensäure (34) beim Erhitzen von Brenztraubensäure (32) mit 2 Mol. Brom und Wasser auf 100°. Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Brenztraubensäuredibromid (33).

Monokline Tafeln, welche an der Luft verwittern. Schmilzt bei 89—91°. In Wasser und Aether leicht löslich. Wird durch Silberoxyd in der Kälte in Mesoxalsäure übergeführt.

Tribrombrenztraubensäure, $CBr_3COCOOH + 2H_2O$. Durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Brenztraubensäure bei 100° dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 104° schmelzenden Blättchen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Bildet mit Ammoniak Bromoform. (Unterschied von Dibrombrenztraubensäure.)

Oximidobrenztraubensäure, α-Nitrosopropionsäure, $CH_3C(NOH)COOH$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin (108) auf brenztraubensaures Natrium und durch Einwirkung von Kali auf α-Nitrosopropionsäureäther (167). Kleine Krystallkörner, welche ohne zu schmelzen gegen 177° unter heftiger Gasentwicklung zersetzt werden. Schwer in Aether, leicht in Alkohol und Wasser löslich. Wird durch übermangansaures Kali zu Aethylnitrolsäure, $CH_3CH(NO)(NO_2)$, oxydirt. Bildet Salze.

Aethyläther (107), $CH_3C(NOH)CO_2C_2H_5$, durch Behandlung von Acetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt in langen Prismen oder Nadeln, welche bei 94° schmelzen. Siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (corr.). In Alkohol und Aether leicht löslich.

Säuren, $C_4H_6O_3$. Propionylameisensäure (20), $CH_3CH_2COCOOH$, entsteht durch Einwirkung wässriger Salzsäure auf Propionylcyanid. Farbloses, etwas dickflüssiges Oel von eigenthümlichem, der Brenztraubensäure ähnlichem Geruche. Siedet unter 25 Millim. Druck unzersetzt bei 74—78°. Spec. Gew. = 1·200 bei 17·5°.

Bariumsalz, $(C_4H_5O_3)_2Ba + H_2O$. Flache Prismen oder Blättchen, in Wasser nicht leicht löslich.

Silbersalz, $C_4H_5O_3Ag$. Federartig gruppirte Nadeln.

Cyanid, C_2H_5COCN, entsteht neben dem Dicyanid beim Erhitzen von Propionylchlorid mit Cyansilber auf 100°. Farblose Flüssigkeit, welche bei 108—110° siedet.

Dicyanid, $(C_2H_5COCN)_2$. Dickes, bei 210—213° siedendes Oel.

Amid, $C_2H_5COCONH_2$. Prismen oder Blättchen, welche bei 116—117° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Oximidopropionylameisensäure, α-Nitrosobuttersäure (109), $CH_3CH_2C(NOH)COOH$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Natron und salpetriger Säure auf Aethylacetessigsäureäthyläther. Seideglänzende Nadeln,

welche bei 151° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht löslich.

Acetylessigsäure (21, 23), CH_3COCH_2COOH.

Die Säure wird dargestellt durch Lösen von 4·5 Grm. Acetessigäther und 2·1 Grm. Kali in 80 Cbcm. Wasser, 24 stündiges Stehen der Flüssigkeit, Ansäuern mit Schwefelsäure unter Vermeidung jeglicher Ueberhitzung und Ausschütteln mit Aether. Zur Befreiung von Acetessigäther wird die rohe Säure mit Wasser und kohlensaurem Barium zerrieben, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, das Bariumsalz im Vacuum eingedampft und nach dem Zerlegen mit Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt.

Dicke, stark saure, farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Zerfällt unter 100° in Kohlensäure und Aceton. Mit salpetriger Säure entsteht Kohlensäure und Nitrosoaceton. Salze sind amorph. Die Aether etc. s. Bd. I, pag. 11.

Isonitrosoacetessigäther, $CH_3COC(NOH)CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 15).

Oximidoacetessigsäure, β-Isonitrosobuttersäure, $CH_3C(NOH)CH_2COOH$ (Bd. II, pag. 15).

αβ-Diisonitrosobuttersäure (115), $CH_3C(NOH)C(NOH)COOH$. Der Aethyläther entsteht neben dem Anhydrid bei kurzem Stehen von Isonitrosoacetessigäther mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin und wird durch zweitägige Einwirkung von concentrirter Natronlauge verseift. Die Säure bildet kleine Krystalle. In Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn und Chloroform wenig löslich. Salze sind amorph.

Aethyläther, $C_4H_5N_2O_4 \cdot C_2H_5$. Kurze Nadeln, welche bei 140° unter Gasentwicklung schmelzen.

Anhydrid, $C_8H_{10}N_4O_7$. Blättchen, bei 132—133° unter Gasentwicklung schmelzend. Bildet amorphe Salze.

Ketindicarbonsäure (116), $(C_4N_2)(CH_3)_2 \cdot (COOH)_2 + 2H_2O$. Der Aethyläther entsteht durch Reduction von Nitrosoacetessigäther mit Zinn und Salzsäure und wird beim Kochen mit Kali verseift. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, kubischen Krystallen. Das Krystallwasser entweicht bei 110°. Wasserfreie Säure schmilzt bei 200—201° unter Kohlensäureentwicklung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in kochendem Wasser und Toluol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Bariumsalz, $C_8H_6N_2O_4Ba + 3H_2O$. Glänzende Krystalle.

Silbersalz, $C_8H_6N_2O_4Ag_2$. Gelblich weisser Niederschlag.

Diäthyläther, $C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. Lange, bei 85° schmelzende Nadeln. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315—317° (corr.). In Alkohol und Aether leicht löslich.

Säuren, $C_5H_8O_3$. Butyrylameisensäure (21), $CH_3CH_2CH_2COCOOH$. Aus Butyrylcyanid mittelst wässriger Salzsäure dargestellt, siedet unter geringer Zersetzung bei 180—185°.

Cyanid, C_3H_7COCN, siedet bei 133—137°.

Dicyanid, $(C_3H_7COCN)_2$, siedet bei 232—235°.

Amid, $C_3H_7CONH_2$. Bei 104—106° schmelzende Krystalle.

Oximidobutyrylameisensäure, α-Nitrosovaleriansäure (110), $CH_3CH_2CH_2C(NOH)COOH$, aus Propylacetessigäther, alkoholischem Natron und salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 143—144·5° unter vollständiger Zersetzung. In Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Ligroïn schwerer löslich. Giebt bei der Reduction α-Amidovaleriansäure.

Isobutyrylameisensäure (21), $(CH_3)_2CHCOCOOH$, analog der vorigen, aus Isobutyrylanid dargestellt, siedet nnter 45 Millim. Druck bei 92—93°.

Cyanid, C_3H_7COCN, siedet bei 117—120°.

Dicyanid, $(C_3H_7COCN)_2$, siedet bei 226—228°.
Amid, $C_3H_7CONH_2$, schmilzt bei 125°.

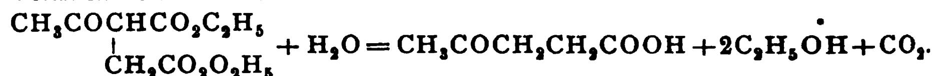
Methylacetessigsäure, α-Acetylpropionsäure (22), $CH_3COCH(CH_3)COOH$, aus dem Aether mit verdünnter Kalilauge dargestellt, ist eine stark saure, dicke Flüssigkeit, mit Wasser mischbar. Das Bariumsalz ist in Wasser löslich. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosoaceton. Aether (Bd. I, pag. 16).

β-Acetylpropionsäure, Lävulinsäure, $CH_3COCH_2CH_2COOH$. Dieselbe entsteht beim Kochen (37) von Lävulose, Dextrose und Galactose mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure:



$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + HCO_2H + H_2O.$$

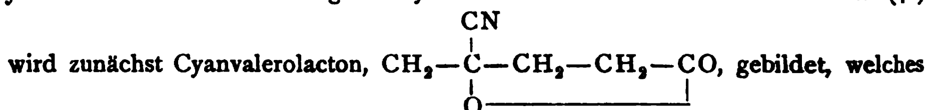
Sie kann daher aus Kohlehydraten und Verbindungen, welche eine jener Glycosen enthalten, dargestellt werden, z. B. aus Rohrzucker, Milchzucker, Inulin, Lävulin, Stärke, Filtrirpapier, Tannenholz, Caragheenmoos, linksdrehendem Gummiarabicum, Sorbin, Salicin und Amygdalin. Sie entsteht ausserdem neben wenig Bernsteinsäure beim Kochen von Acetylbernsteinsäureäthyläther mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure:



$$\begin{array}{l} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2CO_2O_2H_5 \end{array} + H_2O = CH_3COCH_2CH_2COOH + 2C_2H_5OH + CO_2.$$

Zur Darstellung (39, 40, 44) kocht man Rohrzucker oder Stärke (117) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

Zerfliessliche Blättchen, welche bei 32·5—33·5° schmelzen. Siedet bei 239°. Spec. Gew. = 1·135 bei 15°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch mehrfache Destillation geht ein Theil in den Aethyläther (44) über. Bei langsamer Destillation entsteht unter Wasserabspaltung α und β-Angelicalacton, $C_5H_6O_2$. Durch Salpetersäure (41) wird die Säure zu Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure oxydirt. Mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor wird sie zu Normalvaleriansäure (42) reducirt. Natriumamalgam liefert in saurer Lösung dieselbe Säure neben Valerolacton (44); in alkoholischer entsteht γ Oxyvaleriansäure. Mit Jod und Natronlauge entsteht schon in der Kälte Jodoform. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Salzsäure und Lävulinsäure (46)



wird zunächst Cyanvalerolacton, $CH_3—\overset{CN}{\overset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CO$ (C und CO durch O verbunden), gebildet, welches dann durch Salzsäure in das Lacton der α Methyl-γ-Oxyglutarsäure übergeführt wird. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid entsteht Oxythiotolen (47). Die Säure liefert mit Hydroxylamin Oximidovaleriansäure und verbindet sich ebenfalls mit Mercaptanen und Hydrazinen (48).

Die Salze (40) sind meist krystallinisch. Kaliumsalz (40), $C_5H_7O_3K$, und Natriumsalz (40), $C_5H_7O_3Na$, bilden zerfliessliche Krystalle. Calciumsalz, $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. Weisse Nädelchen. Silbersalz, $C_5H_7O_3Ag$. Sechsseitige Krystalle. Bariumsalz (105), $(C_5H_7O_3)_2Ba + 2H_2O$. Nadeln. Strontiumsalz (105), $(C_5H_7O_3)_2Sr + 2H_2O$. Prismen.

Methyläther (40), $C_5H_7O_3CH_3$, siedet unter 743 Millim. Druck bei 191—181·5°. Spec. Gew. = 1·0684 bei 8°; 1·0519 bei 20°.

Aethyläther (40), $C_5H_7O_3C_2H_5$, siedet unter 756 Millim. Druck bei 205·2 (corr). Spec. Gew. = 1·0325 bei 0°; 1·0156 bei 20°.

Propyläther (40), $C_5H_7O_3C_3H_7$, siedet bei 215—216°. Spec. Gew. = 1·0103 bei 0°; 0·9937 bei 20°.

Amid (45), $CH_3COCH_2CH_2CONH_2$, bei 107—163° schmelzende Tafeln.

β-Chlorlävulinsäureäthyläther, $CH_3COCHClCH_2COOC_2H_5$, siedet bei 225—230° Spec. Gew. = 1·196 bei 12/15°.

β-Bromlävulinsäure, $CH_3COCHBrCH_2COOH$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Dibromvalerolacton (45) unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Bei 59° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von kohlensaurem Natron (50) entsteht Acetacrylsäure, $CH_3COCH=CH-COOH$, und Hydroxylävulinsäure, $C_5H_7(OH)O_3$. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak (50) bildet sich neben einer Base, $C_8H_{12}N_2$, Dimethylketin.

β-Bromlävulinsäureäthyläther (49), $CH_3COCHBrCH_2CO_2C_2H_5$, aus Lävulinsäureäther dargestellt, siedet bei 240° unter Zersetzung.

Dibromlävulinsäure (45), $C_5H_6Br_2O_3$, aus Lävulinsäure und Monobromlävulinsäure mittelst Brom dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 113—114°.

α-β-Dibromlävulinsäure (50), $CH_3COCHBrCHBrCOOH$, aus Acetylacrylsäure dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 107—108° schmelzenden Nadeln.

Tribromlävulinsäure (45), $C_5H_5Br_3O_3$, bei 81·5—82° schmelzende Prismen.

δ-Trichlor-αβ-bromlävulinsäure (51), $CCl_3COCHBrCHBrCOOH$, entsteht aus Trichloracetylacrylsäure und bildet bei 97·5° schmelzende Krystalle.

Anhydrid, $\begin{matrix} CH_3C(OH)_2CN(OH)CN(OH)CO \\ COOH\cdot CN(OH)CN(OH)C(OH)CH_2 \end{matrix} \Big> O$ (92), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Lävulinsäure, welche mehrfach destillirt ist. Weisses, amorphes Pulver.

Säuren, $C_6H_{10}O_3$. Dimethylacetessigsäure (52), $CH_3COC(CH_3)_2COOH$. Hygroskopische Krystalle, bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure und Methylisopropylketon zerfallend. Aether (Bd. 1, pag. 17).

Aethylacetessigsäure (53, 54), $CH_3COCH(C_2H_5)COOH$. Aether (Bd. 1, pag. 17).

Propiopropionsäure, $CH_3CH_2COCH(CH_3)CO_2H$ (53, 54, 92). Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäureäthyläther. Aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 199° (corr.) siedet. Spec. Gew. = 0·9870 bei 15°. Liefert beim Verseifen Diäthylketon und Kohlensäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird er zu α-Methyl-β-Oxyvaleriansäure, $CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)COOH$, reducirt, welche durch Jodphosphor in Methylpropylessigsäure, $\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix} CHCOOH$, übergeführt wird. Durch salpetrige Säure entsteht α-Oximidopropionsäureäther. Durch Ammoniak entsteht ein Oel, $C_8H_{15}NO_2$, und eine bei 75° schmelzende Substanz, $C_6H_{11}NO_2$. Brom bildet Mono- und Dibrompropionsäureäther, stechend riechende Oele.

β-Acetobuttersäure (55), $CH_3COCH(CH_3)CH_2COOH$, entsteht neben ihrem Aethyläther beim Kochen von α-Methylbernsteinsäurediäthyläther, $\begin{matrix} (CH_3CO)(CH_3)CCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, mit verdünnter Salzsäure. Siedet bei 242°, erstarrt bei —12° und wird unter 0° wieder flüssig. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und sehr hygroskopisch. Zersetzt sich schon in geschlossenen Gefässen. Salpetersäure oxydirt zu Kohlensäure, Brenzweinsäure und Oxalsäure. Die Salze sind leicht löslich. Aethyläther siedet bei 204—205°.

γ-Acetobuttersäure (56), $CH_3COCH_2CH_2CH_2COOH$, entsteht beim Kochen von Acetylglutarsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ C_2H_4CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, mit Salzsäure. Dicke, farblose Flüssigkeit, welche unter geringer Zersetzung bei 274—275° siedet und in einer Kältemischung zu weissen, bei 13° schmelzenden Krystallen erstarrt. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Zieht an Luft Wasser an, unter Bildung des beständigen, bei 35—36° schmelzenden Hydrats, dessen Krystalle

monoklin sind. Wird über Schwefelsäure wasserfrei. Natriumamalgam reducirt zu δ-Oxycapronsäure. Bildet krystallinische Salze. Calciumsalz, $(C_6H_9O\ )_2Ca + H_2O$, bildet faserige Krystalle.

β-Acetoisobuttersäure (55), $CH_3COCH_2CH(CH_3)COOH$, entsteht aus β-Methylacetbernsteinsäurediäthyläther, $\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3CHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$, siedet bei 247 bis 248° und erstarrt nicht in einer Kältemischung. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Hygroskopisch und leicht oxydirbar. Salpetersäure liefert Kohlensäure, Brenzweinsäure und Oxalsäure. Salze sind leicht löslich. Aethyläther siedet bei 206—208°.

Säuren, $C_7H_{12}O_3$. Methyläthylacetessigsäureaethylester, $CH_3COC(CH_3)(C_2H_5)CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 17).

Normalpropylacetessigsäureäthyläther, $CH_3COCH(C_3H_7)CO_2C_2H_5$, aus Natriumacetessigäther und Jodpropyl dargestellt, siedet bei 208—209°. Spec. Gew. = 0·981 bei 0/4°. Kalilauge spaltet in Kohlensäure, Alkohol und Propylaceton.

Isopropylacetessigäther, $CH_3COCH[CH(CH_3)_2]CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 17).

α-Aethyl-β-acetopropionsäure (57), $CH_3COCH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, entsteht beim Kochen von Aethylacetbernsteinsäureäther, $\begin{matrix} C_2H_5CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3COCH-COOC_2H_5 \end{matrix}$, mit Salzsäure. Leicht zersetzliche, bei 250—252° siedende Flüssigkeit, mit Wasser, Alkohol, Aether mischbar. Bei anhaltendem Destilliren entsteht das bei 219° siedende Anhydrid, $C_7H_{10}O_5$. Bei der Oxydation entsteht Aethylbernsteinsäure. Salze gummiartig. Aethyläther, $C_7H_{11}O_3$, C_2H_5, siedet bei 224—226°.

Säuren, $C_8H_{14}O_3$. Diäthylacetessigsäure (58), $CH_3COC(C_2H_5)_2COOH$, aus dem Aethyläther mit Kalilauge dargestellt, ist eine dicke, saure, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 60° sich zu zersetzen beginnt und beim Erhitzen in Kohlensäure und Diäthylketon zerfällt. Bariumsalz, $(C_8H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$. Durchsichtige Prismen. Aether etc. (Bd. I, pag. 18).

Isobutylacetessigäther, $CH_3CO-CH\begin{matrix} \diagup CH_2CH(CH_3)_2 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. I, pag. 18).

Methylpropylacetessigsäureäthyläther, $CH_3COC(CH_3)(C_3H_7)COOC_2H_5$, aus Methylacetessigäther (60) und Propyljodid oder aus Propylacetessigäther (59) und Methyljodid mittelst Natriumalkoholat dargestellt, siedet bei 214 resp. 215—217°. Spec. Gew. = 0·9575 bei 17/4°; 0·9585 bei 15°. Wird durch Natriumamalgam zu α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)C(CH_3)(C_3H_7)COOH$, reducirt.

Säuren, $C_{10}H_{18}O_3$. Dipropylacetessigsäureäthyläther, $CH_3COC(C_3H_7)_2COOC_2H_5$, entsteht aus Natriumpropylacetessigäther und Propyljodid. Siedet bei 235—236°. Spec. Gew. = 0·9585 bei 0/4°.

Valerylvaleriansäureäthyläther (61), $C_{12}H_{22}O_3$, durch Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäther dargestellt, ist eine firnissartige Flüssigkeit. Die Salze sind harzig.

Säuren, $C_{11}H_{20}O_3$. Heptylacetessigäther (62), $CH_3COCH(C_7H_{15})CO_2C_2H_5$, wird aus Natriumacetessigäther und Heptyljodid dargestellt. Siedet bei 271—273°. Spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Wird durch Alkalien unter Bildung von Methyloctylketon oder Heptylsäure gespalten.

Secundärheptylacetessigsäureäthyläther (63), $CH_3COCH(C_7H_{15})CO_2C_2H_5$, analog den vorigen aus Secundärheptyljodid dargestellt. Siedet bei 250—256°.

Säuren, $C_{12}H_{22}O_9$.

Octylacetessigsäureäthyläther, $CH_3COCH(C_8H_{17})CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 18).

Diisobutylacetessigsäureäthyläther (62), $CH_3COC[CH_2CH(CH_3)_2]CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 18).

Diheptylacetessigsäureäthyläther (62), $CH_3COC(C_7H_{15})_2CO_2C_2H_5$, siedet bei 331—333°. Spec. Gew. = 0·8907 bei 17°. Wird durch Alkalien unter Bildung von Diheptylaceton oder Diheptylessigsäure gespalten.

Dioctylacetessigäther, $CH_3COC(C_8H_{17})_2CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 18).

Ungesättigte einbasische Ketonsäuren.

Acetacrylsäure, $CH_3COCH=CHCOOH$, entsteht neben Hydroxylävulinsäure, durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron auf β-Bromlävulinsäure. Glänzende, bei 125—125·5° schmelzende Blättchen. In Aether und Alkohol leicht, in Wasser und Chloroform weniger leicht löslich (50).

Trichloracetacrylsäure (Trichlorphenomalsäure) (64), $CCl_3COCH=CH-COOH$. Die Säure entsteht durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf ein Gemenge von Benzol oder Chinon und verdünnter Schwefelsäure. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei 131—132° schmelzen. Schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Chloroform und Benzol löslich. Sie sublimirt zum grössten Theil unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht angenehm. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Chloroform und Maleïnsäure. Die Salzlösungen zersetzen sich unter Bildung von Chloriden. Durch Brom entsteht δ-Trichlor-αβ-Dibromlävulinsäure.

Tetrinsäure, $CH_3COC{<}^{CH_2}_{COOH}$ (?) (65). Dieselbe ist das erste Glied einer Reihe von Säuren, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromalkylacetessigäther entstehen. Ursprünglich wurde der Säure die Formel $C_{12}H_{14}O_7$ (65) zugelegt, welche nach neueren Versuchen (66) in $C_5H_6O_3$ umgewandelt werden muss, sie ist also isomer mit Acetacrylsäure (66). Die Säure wird auch beim Erhitzen von Brommethylacetessigsäureäther auf 100° und durch Erwärmen mit Wasser gebildet. Lange, durchsichtige Nadeln oder Prismen, welche bei 189° schmelzen. Siedet gegen 260° unter Zersetzung, lässt sich jedoch im Luftstrome sublimiren. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, leicht in Aether, schwer in Chloroform. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 156° in Ameisensäure und Propionsäure. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Reductionsmittel sind ohne Wirkung. Brom liefert ein Additionsproduct. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Methyläthylketon (68). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht ein Gemenge verschiedener Chloride (65, 68).

Die Salze krystallisiren gut. Natriumsalz, $C_5H_5O_3Na + 3H_2O$, bildet kleine Tafeln. Kaliumsalz, $C_5H_5O_3K$. Blättchen.

Magnesiumsalz, $(C_5H_5O_3)_2Mg + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. Silbersalz, $C_5H_5O_3Ag$. Lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Ammonium-, Calcium-, Barium-, Zinksalz sind ebenfalls krystallinisch.

Acetyltrimethylencarbonsäure (69, 70), $\begin{array}{c} CH_3CO-C-COOH \\ / \quad \backslash \\ CH_2-CH_2 \end{array}$. Der Aether entsteht durch Kochen von Aethylenbromid mit Natriumacetessigäther und liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali das Salz der Säure. Dickes Oel, welches sich beim Erhitzen unter Bildung von Acetyltrimethylen zersetzt.

Silbersalz, $C_6H_7O_3Ag$. Warzen.

Aethyläther, $C_6H_7O_3 \cdot C_2H_5$. Bei 193—195° siedendes Oel. Verbindet sich mit Bromwasserstoff zu Bromäthylacetessigester (70). $CH_3COCH(C_2H_4Br)CO_2C_2H_5$.

Acetäthylidenessigsäureäthyläther. α-Acetcrotonsäureäther (71), $\frac{CH_3CH}{CH_3CO}\!\!>\!C-CO_2C_2H_5$, entsteht durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von 1 Thl. Aldehyd und 2 Thln. Acetessigäther. Farbloses, bei 210—212° siedendes, bei —38° noch nicht erstarrendes Oel, von ätherartigem und stechendem Geruch. Spec. Gew. = 1·0225 bei 75°. Unlöslich in Wasser, mit rauchender Salzsäure und conc. Schwefelsäure mischbar. Zersetzt sich mit Kali unter Aldehydbildung. Liefert ein Dibromid.

Acettrichloräthylidenessigsäureäthyläther (71), $\frac{CCl_3CH}{CH_3CO}\!\!>\!C-CO_2C_2H_5$, aus Chloralanhydrid und Acetessigäther dargestellt, ist ein dickflüssiges Oel, nur im Vacuum destillirbar. Spec. Gew. = 1·3420 bei 15°.

Pentinsäure, $C_6H_8O_3$. Die Formel wird von WEDEL verdoppelt und die Verbindung als Methylsuccinylbernsteinsäure betrachtet. Die Säure entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromäthylacetessigäther (65) und beim Erhitzen (72) desselben auf 100°. Rhombische Tafeln oder Nadeln, welche bei 126·5° (128°) schmelzen. Löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung kirschroth. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° entsteht Kohlensäure und Chloräthyl. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Ameisensäre und Buttersäure. Brom liefert ein Additionsprodukt, Phosphorpentachlorid ein Chlorid.

Salze (72) krystallisiren. Natriumsalz, $C_6H_7O_3Na + H_2O$, ist kleinkrystallinisch, ebenso das Kaliumsalz, $C_6H_7O_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Calciumsalz, $(C_6H_7O_3)_2Ca + H_2O$. Kleinkrystallinisch. Bariumsalz, $(C_6H_7O_3)_2Ba + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Magnesium-Mangan-Zink und Bleisalz sind ebenfalls krystallinisch.

α-Propionylacrylsäure (92), $C_2H_5COCH=CHCOOH$? aus Brompropionsäureäther dargestellt, bildet bei 106—108° schmelzende Tafeln.

Allylacetessigsäureäthyläther, $CH_3COCH(C_3H_5)CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 18).

Acetylmethyltrimethylencarbonsäure, $CH_3CO-C-COOH$. Der

$$CH_2-CHCH_3$$

Aether entsteht durch Erhitzen von Natriumacetessigäther mit Propylenbromid auf 100°. Die Säure ist ein dickes Oel, welches leicht Kohlensäure abspaltet und gegen Alkali beständig ist.

Silbersalz ist amorph. Aethyläther siedet bei 210—215° unter 720 Millim. Druck.

Hexinsäure (65), $C_7H_{10}O_3$. Durch successive Behandlung von Propylacetessigäther mit Brom und Kalilauge dargestellt, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, bei 126° schmelzenden Tafeln. Wird durch Kali in Ameisensäure und Valeriansäure gespalten. Aus Isopropylacetessigäther entsteht die Isohexinsäure, welche grosse, rhombische, bei 124° schmelzende Krystalle bildet.

Methylallylacetessigsäureäthyläther (74), $CH_3COC(CH_3)(C_3H_5)CO_2C_2H_5$, aus der Natriumverbindung von Methylacetessigsäureäther und Methyljodid oder von Allylacetessigsäureäther und Methyljodid dargestellt, siedet bei 210°.

Acetisobutylidenessigäther (71), $CH_3COC(CHC_3H_7)CO_2C_2H_5$, aus Isobutylaldehyd und Acetessigäther mittelst Salzsäure dargestellt, siedet bei 219 bis 220°.

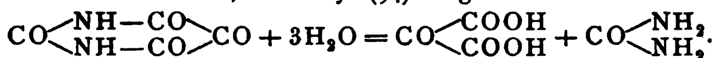
Heptinsäure (65), $C_8H_{12}O_3$, aus Isobutylacetessigsäureäther dargestellt, krystallisirt in glatten, bei 150—151° schmelzenden Nadeln. Wird durch Kali in Ameisensäure und Capronsäure gespalten.

Acetisoamylidenessigäther (71), $CH_3COC(CHC_4H_9)CO_2C_2H_5$, aus Isovaleral dargestellt, siedet bei 237—241°. Spec. Gew. = 0·9612 bei 15°.

Diallylacetessigsäureäthyläther (75), $CH_3COC(C_3H_5)_2CO_2C_2H_5$. Siedet bei 239—241°. Spec. Gew. = 0·948 bei 25°/17·5°. Kali erzeugt Alkohol, Diallylaceton, Diallylessigsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

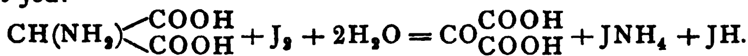
Zweibasische Monoketonsäuren.

Mesoxalsäure, $CO\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} + H_2O$ oder $C(OH)_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$. Dieselbe wurde zuerst durch Kochen von Alloxan, $CO\begin{matrix}\diagup NH-CO\diagdown\\ \diagdown NH-CO\diagup\end{matrix}CO$, oder Alloxansäure, $NH_2CONHCOCOCOOH$, mit Baryt (94) dargestellt.



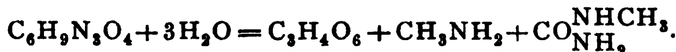
$$CO\begin{matrix}\diagup NH-CO\diagdown\\ \diagdown NH-CO\diagup\end{matrix}CO + 3H_2O = CO\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} + CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

Sie entsteht ferner beim Kochen von Dibrommalonsäure, $CBr_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$, mit Barytwasser, beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Amidomalonsäure (95) mit Jod:



$$CH(NH_2)\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} + J_2 + 2H_2O = CO\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix} + JNH_4 + JH.$$

und durch Kochen von Kaffursäure (97) mit einer conc. Lösung von essigsaurem Blei:



$$C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3NH_2 + CO\begin{matrix}NHCH_3\\ NH_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung (98) trägt man 5 Grm. alloxansaures Barium in 1 Liter Wasser von 80°, erhitzt 5—10 Minuten und filtrirt, worauf mesoxalsaures Barium auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit essigsaurem Blei versetzt, das mesoxalsaure Blei mit Schwefelsäure zerlegt, die freie Säure nochmals in das Bariumsalz übergeführt, mit dem zuerst erhaltenen durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, anfangs bei 50°, dann im Vacuum eingedunstet.

Prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt (97, 98, 99) zu 108°, 115° und 118—119° angegeben wird. In Wasser leicht, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird sie in Kohlensäure und Glyoxylsäure (99) zerlegt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Mit Hydroxylamin entsteht Nitrosomalonsäure, durch Natriumamalgam Oxymalonsäure (96). Wird Schwefelwasserstoff (99) in eine mit Silberoxyd versetzte Lösung von Mesoxalsäure geleitet, so entstehen Thioglycol- und Thiodiglycolsäure.

Salze. Ammoniumsalz (96, 100), $C_3H_2O_6(NH_4)_2$. Durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Die alkoholische Lösung der Mesoxalsäure giebt mit Ammoniak das Salz, $C_3H_2O_5(NH_4)_2$, wahrscheinlich mesoxalaminsaures Ammonium. Bariumsalz (99), $C_3H_2O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver. Verliert bei 105° das Krystallwasser. Calciumsalz (100), $C_3H_2O_6Ca + 3H_2O$. Krystallpulver. Verliert bei 150—160° einen Theil des Wassers; bei 210 bis 220° tritt Zersetzung ein. Silbersalz, $C_3H_2O_6Ag_2$. Mikroskopische Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und Metall.

Diäthyläther, $C_3H_2O_6(C_2H_5)_2$. In Wasser unlösliches Oel.

Diacetylmesoxalsäurediäthyläther (96), $C(CO_2CH_3)_2\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5\\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix}$, wird aus dem Aethyläther und Acetylchlorid dargestellt. Lange, weisse Nadeln, welche bei 145° unter partieller Zersetzung schmelzen. Wird durch alkoholisches Kalium zu Diacetylmesoxalsäure (96) verseift, welche leicht löslich in Wasser ist und bei 130° schmelzende Nadeln bildet.

Amid, $C_3H_2O_4(NH_2)_2$. Gelbliche, leicht zerfliessliche Tafeln.

Oximidomesoxalsäure, Nitrosomalonsäure, $C(NOH)<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin (112) auf Mesoxalsäure und durch Erwärmen von Violursäure (111) mit Kalilauge. Der Aethyläther (113) wird durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureäther dargestellt. Zur Darstellung der freien Säure wird das Silbersalz mit Salzsäure zerlegt. Prismatische Krystalle, welche gegen 126° unter Gasentwicklung schmelzen. In Wasser leicht löslich; zerfällt beim Kochen in Kohlensäure und Blausäure. Durch Natriumamalgam wird sie zu Amidomalonsäure reducirt. Bildet Salze (111), von denen die Alkalisalze mit Eisenchlorid eine rothe Färbung geben.

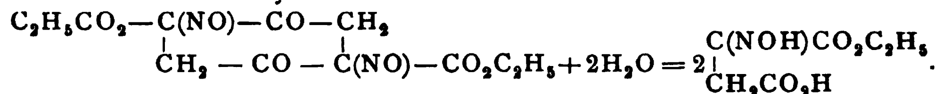
Aethyläther (113), $C(NOH)\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Gelbes Oel nicht unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. = 1·149 bei 15°. Enthält ein durch Natrium und Alkyl ersetzbares Wasserstoffatom.

Oxalessigäther (87, 88), $\begin{matrix}COCO_2C_2H_5\\|\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Die Natriumverbindung des Aethers entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf eine Aetherlösung von 1 Mol. Oxaläther und 1 Mol. Acetessigäther. Durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird der Aether als dickflüssiges Oel abgeschieden, welches beim Erhitzen vollständig zersetzt wird. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien zerfällt der Aether in Oxalsäure und Essigsäure, mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Alkohol und Brenztraubensäure.

Natriumsalz, $C_8H_{11}O_5Na$, gelbliche, mikroskopische Nädelchen. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber Niederschläge. Der letztere wird beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung zerlegt.

Monoäthyläther, $(CH_2CO)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, bildet sich beim Stehen des Aethers mit kaltem Alkali. Kleine Nädelchen, welche gegen 90° schmelzen. Silbersalz wird beim Kochen reducirt.

Oximidooxalessigsäure, Isonitrosobernsteinsäure (114), $\begin{matrix}C(NOH)COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}$. Der Monoäthyläther entsteht durch 48stündiges Stehen von 5 Grm. Dinitrososuccinylbernsteinsäureäther mit 2 Grm. Wasser:



$$\begin{matrix}C_2H_5CO_2-C(NO)-CO-CH_2\\ \quad | \qquad\qquad\qquad |\\ \quad CH_2-CO-C(NO)-CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = 2\begin{matrix}C(NOH)CO_2C_2H_5\\|\\CH_2CO_2H\end{matrix}.$$

Zur Darstellung der freien Säure wird 1 Mol. des Aethers mit 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol versetzt, nach dreitägigem Stehen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz gefällt, dasselbe mit der berechneten Menge Salzsäure zerlegt, und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Durch Auflösen in Aether und Ausfällen mit einer geringen Menge Petroleumäther wird die Substanz rein erhalten.

Farblose Krystalle. Beim Erhitzen tritt bei 126° unter Aufschäumen Zersetzung ein. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer, in Chloroform, Ligroin und Benzol schwer oder unlöslich. Salze sind meist schwer löslich. Silbersalz explodirt beim Erhitzen.

Calciumsalz, $C_4H_3NO_5Ca + H_2O$. Kleine, sechsseitige Säulen.

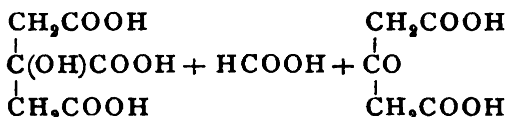
Monoäthyläther, $\begin{matrix}C(NOH)CO_2C_2H_5\\|\\CH_2COOH\end{matrix}$, nach der oben angegebenen Methode dargestellt, wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Benzol gereinigt. Krystallisirt aus Wasser in

langen Nadeln, aus heissem Chloroform in kleinen Säulen, aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmilzt bei 110—111° unter Aufschäumen. In Wasser, Aether, Alkohol, heissem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform und siedendem Benzol schwer löslich. Wird von Alkalien in der Kälte verseift; beim Kochen entstehen Kohlensäure und α-Oximidopropionsäureäther. Der Aether reagirt sauer und giebt leicht Salze. Das Silbersalz und basische Bariumsalz sind schwer löslich.

Diäthyläther, $C_4H_3NO_5(C_2H_5)_2$, ist flüssig.

Acetylmalonsäure, $CH_3COCH<{COOH \atop COOH}$ (Bd. I, pag. 19).

Acetondicarbonsäure (76), $CO<{CH_2COOH \atop CH_2COOH}$. Citronensäure zerfällt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Ameisensäure und Acetondicarbonsäure.



$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + HCOOH + \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

Zur Darstellung (76) erhitzt man Citronensäure mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis neben Kohlenoxyd Kohlensäure entweicht, giebt Wasser zu, entzieht die Säure der Reactionsmasse mit Aether und krystallisirt aus Essigäther um.

Krystalle. Zerfällt unterhalb ihres Schmelzpunktes, der bei 130° zu liegen scheint, in Aceton und Kohlensäure. Dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser, Säuren und Alkalien. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Durch Anlagerung von Blausäure entsteht das Nitril der Citronensäure.

Aethyläther ist ein schwachgelbes Oel, nicht ohne bedeutende Zersetzung destillirbar. Die vier Wasserstoffatome des Methyläthers sind durch Alkalien ersetzbar, sodass es gelingt, 4 Alkyle in die Acetondicarbonsäureäther einzuführen. Durch Erhitzen von Natriumacetoncarbonsäureäther mit Acetoncarbonsäureäther entsteht zunächst Dioxyphenylessigdicarbonsäureäther (78), $C_6H{CH_2CO_2C_2H_5 \atop {(OH)_2 \atop (CO_2C_2H_5)_2}}$, welcher durch Einwirkung von Barytwasser oder Alkalien in Dioxyphenylessigsäure, $C_6H_3{CH_2COOH \atop (OH)_2}$, übergeht. Das Silbersalz liefert bei der trocknen Destillation Orcin, $C_6H_3{CH_3 \atop (OH)_2}$. Durch conc. wässriges Ammoniak (79) entsteht aus dem Acetondicarbonsäureäther β-Oxyamidoglutaminsäureäther, $C(OH)(NH_2)<{CH_2CONH_2 \atop CH_2CO_2C_2H_5}$, welcher durch kochendes kohlensaures Alkali in Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$, wahrscheinlich Dioxyamidopyridin umgewandelt wird. Durch Phosphorpentachlorid (90) entsteht β-Chlorglutaconsäureäther, $CO_2C_2H_5-CH=CCl-CH_2-CO_2C_2H_5$.

Propionylmalonsäureäther (93), $C_2H_5COCH<{CO_2C_2H_5 \atop CO_2C_2H_5}$, entsteht aus Propionylchlorid und Natriummalonsäureäther. Bei 239—242° siedende Flüssigkeit. Durch salpetrige Säure entsteht Isonitrosoacetessigäther.

Butyrylmalonsäureäther (93), $C_3H_7COCH<{CO_2C_2H_5 \atop CO_2C_2H_5}$, analog dem vorigen aus Butyrylchlorid dargestellt, siedet unter geringer Zersetzung bei 247 bis 252°. Durch salpetrige Säure entsteht Isonitrosobutyrylessigäther.

Acetylsuccinsäurediäthyläther, $\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. I, pag. 20).

α-Acetylglutarsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$. (Bd. I, pag. 21).

β-Acetylglutarsäure (80), $\begin{matrix} CH_3COCHCH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure aus α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure, $\begin{matrix} CH_3COCHCH_2CO_2H \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$, was bei 160° erfolgt. Krystallinische, bei 109° schmelzende Masse.

Silbersalz, $C_7H_8O_5Ag_2$, ist krystallinisch.

α-Methylacetsuccinsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COC(CH_3)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. I, pag. 20).

β-Methylacetsuccinsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH(CH_3)CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. I, pag. 20).

α-Aethylacetsuccinsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COC(C_2H_5)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. I, pag. 20).

β-Aethylacetsuccinsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. I, pag. 20).

αβ-Dimethylacetsuccinsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COC(CH_3)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH(CH_3)CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, Bd. I. pag. 20.

α-Methylacetglutarsäureäther, $\begin{matrix} CH_3COC(CH_3)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, Bd. I. pag. 21.

Dreibasische Monoketonsäuren.

Acettricarballylsäuretriäthyläther, $CH_3COCCO_2C_2H_5 \genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2CO_2C_2H_5}{<CH_2CO_2C_2H_5}$ (81), entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäureäther auf Natriumacetsuccinsäureäther:

$$\begin{matrix} CH_3COC(Na)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} + ClCH_2CO_2C_2H_5 = CH_3COCCO_2C_2H_5 \genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2CO_2C_2H_5}{<CH_2CO_2C_2H_5}.$$

Siedet unter starker Zersetzung bei 280—300°. Zerfällt mit Alkalien in Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure.

α-Carboxyl-β-acetylglutarsäure (80, 82), $\begin{matrix} CH_3COCHCH_2CO_2H \\ | \\ CH \genfrac{}{}{0pt}{}{<CO_2H}{<CO_2H} \end{matrix}$. Der Triäthyläther entsteht durch Einwirkung von β-Chlor- oder Bromlävulinsäureäther auf Natriummalonsäureäther und liefert durch Kochen mit Barytwasser die Säure. Krystallinische Masse, welche gegen 100° erweicht und zwischen 121 und 124° schmilzt. Spaltet bei 160° Kohlensäure ab. Der Aethyläther siedet zwischen 285 und 295°.

Diketonsäuren.

Diacetessigsäure, Acetylacetessigsäure (83, 84), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{CH_3CO}>CHCO_2H$. Der Aethyläther wird durch Einwirkung von ätherischem Acetylchlorid auf die ätherische Lösung von Natriumacetessigäther gebildet.

Zur Darstellung löst man 9 Grm. Natrium in 65 Grm. Acetessigäther, welcher mit demselben Vol. Aether verdünnt ist, und setzt nach und nach 30 Grm. Acetylchlorid mit dem doppelten Vol. Aether verdünnt hinzu. Man filtrirt vom Chlornatrium, verdampft den Aether und destillirt das Zurückbleibende am besten im Vacuum.

Der Aether siedet (84) nicht unzersetzt bei 200—205°. Unter 58—80 Millim. Druck siedet er (83) unter sehr geringer Zersetzung bei 137°. Spec. Gew. = 1·064 bei 15° (84); 1·1 bei 15° (83). In Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar, unlöslich in Wasser. Beim Schütteln mit Eisenchlorid entsteht eine himbeerrothe Färbung. Beim Kochen mit Wasser entstehen Essigsäure und Acetessigäther. Natriumalkoholat erzeugt Natriumacetessigäther und Essigäther. Bildet leicht Salze.

Natriumsalz (83), $C_8H_{11}O_4Na$, ist ein in Alkohol und Aether unlösliches, in Wasser lösliches Pulver. Kupfersalz (84), $(C_8H_{11}O_4)_2Cu + 2H_2O$, durch Schütteln des Aethers mit wässerigem Kupferacetat dargestellt, ist ein blaues, krystallinisches Pulver. Die leichte Entstehung des Salzes kann zur Trennung des Diacetsäureäthers von dem Acetylessigäther dienen.

Methyldiacetsäureäthyläther (84), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{CH_3CO}\!>\!C(CH_3)CO_2C_2H_5$, aus Natriummethylacetessigäther und Acetylchlorid dargestellt, siedet unter Zersetzung zwischen 205 und 220°.

Aethyldiacetsäureäthyläther (83), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{CH_3CO}\!>\!C(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, analog dem vorigen aus Natriumäthylacetessigäther dargestellt, siedet unter Zersetzung bei 235°. Spec. Gew. = 1·044 bei 15°.

Acetonylacetessigsäureäthyläther (85), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3COCH_2}{CH_3CO}\!>\!CHCO_2C_2H_5$, aus Chloraceton, CH_3COCH_2Cl, und Natriumacetessigäther dargestellt, ist flüssig. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° wird Acetonylaceton (86) gebildet.

Succinpropionsäureäther, $\begin{matrix} CH_2-CO-CH-CO_2C_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CO-CH_2 \end{matrix}$ (Bd. II, pag. 255).

Carboxytartronsäure (101), $\begin{matrix} CO-COOH \\ | \\ CO-COOH \end{matrix} + 2H_2O$ oder $\begin{matrix} C(OH)_2COOH \\ | \\ C(OH)_2COOH \end{matrix}$. Die Säure entsteht beim Kochen einer ätherischen Lösung von Nitroweinsäure (101) mit Salpetrigsäureäthyläther und durch Behandlung von Protocatechusäure (102), $C_6H_3OHOHCOOH$, oder Brenzcatechin (103), $C_6H_4(OH)_2$, mit salpetriger Säure. Die Säure ist sehr unbeständig und zerfällt bei der Zersetzung ihres Natriumsalzes unter Entwicklung von Kohlensäure. Das Natriumsalz wird beim Erwärmen mit Wasser leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natrium übergeführt. Wird die Lösung des Natriumsalzes in Salzsäure mit Zink behandelt, so entstehen Traubensäure, inactive Weinsäure und wenig Tatronsäure. Mit Hydroxylamin entsteht Diisonitrosobernsteinsäure (104), $\begin{matrix} C(NOH)COOH \\ | \\ C(NOH)COOH \end{matrix}$, welche bei 128—130° schmelzende Prismen bildet.

Natriumsalz (101), $C_4H_4O_8Na_2 + 2H_2O$? In Wasser fast unlösliches Krystallpulver, Beim Trocknen entsteht unter Verlust von Wasser und Kohlensäure, tartronsaures Natrium.

Bariumsalz (103), $(C_4H_4O_8)_2Ba + H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 215—220° 3 Mol. Wasser.

Ketipinsäureäthyläther (88, 89), $\begin{matrix} COCH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ COCH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ od. $\begin{matrix} COCH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2COCO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (89). Derselbe entsteht durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von 1 Mol.

Oxaläther und 1 Mol. Monochloressigäther oder durch Einwirkung von Natriumacetessigäther auf 1 Mol. Oxaläther. Farblose Krystalle, welche bei 76—77° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Chloroform, im warmen Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth. Bildet Salze. Die freie Ketipinsäure aus dem Aether mittelst conc. Salzsäure dargestellt, ist ein weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Sehr unbeständig.

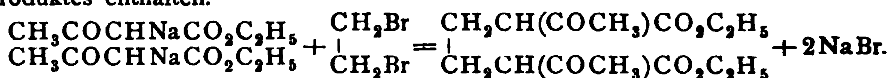
Tetrachlordiketoadipinsäureäther (106), $\begin{array}{l} COCCl_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ COCCl_2CO_2C_2H_5 \end{array}$. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther und krystallisirt in schwach grüngefärbten Prismen, welche bei 73° schmelzen. Er wird durch alkoholisches Ammoniak in 1 Mol. Oxamid und 2 Mol. Dichloracetamid gespalten.

Diacetsuccinsäureäthyläther, $\begin{array}{l} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3COCHCO_2C_2H_5 \end{array}$, (Bd. I, pag. 21.)

Succinylbernsteinsäure, Chinontetrahydrürdicarbonsäure,

$$\begin{array}{l} \quad CH_2-CO-CH-CO_2H. \\ \quad\;\, | \qquad\qquad\;\; | \\ CO_2HCH-CO-CH_2 \end{array}$$ (Bd. II, pag. 253).

Diacetyladipinsäureäther (91), $\begin{array}{l} CH_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5 \end{array}$, entsteht neben Acetyltrimethylencarbonsäureäther bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther und ist in den höher siedenden Antheilen des Reactionsproduktes enthalten.



$$\begin{array}{l} CH_3COCHNaCO_2C_2H_5 \\ CH_3COCHNaCO_2C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} = \begin{array}{l} CH_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5 \end{array} + 2NaBr.$$

Dickes, farbloses Oel, dessen alkohol. Lösung durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt wird. Das Dinatriumsalz, eine amorphe, gelbe Masse, giebt mit Jod den Diacetyltetramethylendicarbonsäureäther,

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ CO_2C_2H_5 \end{array}\!\!>\!C - C\!<\!\!\begin{array}{c} COCH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{array}, \quad \begin{array}{c} | \qquad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

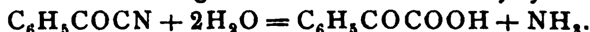
welcher beim Verseifen mit alkoholischem Kali in die Diacetyltetramethylendicarbonsäure, $C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O$, übergeführt wird. Schmilzt bei 210° unter Abspaltung von Kohlensäure. Beim Destilliren im Vacuum geht der Diacetyladipinsäureäther unter Wasserabspaltung in die Verbindung $C_{14}H_{20}O_6$ über, welche vielleicht ein Derivat des Heptamethylens darstellt.

Ketonsäuren der aromatischen Reihe.*)

Monoketonsäuren. Einbasische Säuren.

Säuren, $C_nH_{2n-10}O_3$.

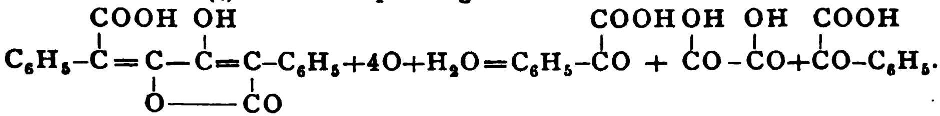
Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5COCOOH$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzoylcyanid (1, 2, 49):



$$C_6H_5COCN + 2H_2O = C_6H_5COCOOH + NH_3.$$

*) 1) CLAISEN, Ber. 10, pag. 429. 2) HÜBNER u. BUCHKA, Ber. 10, pag. 479. 3) ZINKE u. HUNÄUS, Ber. 10, pag. 1489. 4) SPIEGEL, Ann. 219, pag. 40, 55. 5) CLAISEN u. MORLEY, Ber. 11, pag. 1598. 6) ROSER, Ber. 14, pag. 490. 7) CLAISEN. Ber. 10, pag. 844. 8) Ders., Ber. 12, pag. 627. 9) Ders., Ber. 12, pag. 632. 10) CLAISEN u. THOMPSON, Ber. 12, pag. 1942. 11) CLAISEN u. SHADWELL, Ber. 12, pag. 350. 12) ERDMANN, J. pr. Ch. 24, pag. 13; LAURENT, das. 24, pag. 435. 13) SUIDA, Ber. 11, pag. 584. 14) ERDMANN, J. pr. Ch. 19, pag. 339 ff.; 24, pag. 5 ff. 15) GERICKE, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 591. 16) MICHLER u. HANHARDT, Ber. 10,

Durch Oxydation (3) von Styrolenalkohol, $C_6H_5CH(OH)\cdot CH_2OH$, oder von Mandelsäure, $C_6H_5CH(OH)COOH$, mit Salpetersäure und durch Oxydation von Pulvinsäure (4) mit Kaliumpermanganat:



Der Aethyläther (5) entsteht durch Einwirkung von Aethoxalylchlorid, $COCl-COOC_2H_5$, auf Quecksilberdiphenyl; der Amyläther (6) durch Einwirkung von Amyloxalsäurechlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zur Darstellung (1, 7) werden 20—40 Grm. reines Cyanbenzoyl mit dem $2\frac{1}{2}$fachen Vol. Salzsäure (spec. Gew. = 1·2) in Röhren eingeschlossen, 10 Tage hingestellt, eine halbe Stunde auf 70° erwärmt und dann der Inhalt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand in Soda gelöst, die Lösung zuerst für sich, dann nach Zusatz von Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende ölige Säure über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht und durch Pressen gereinigt. Zur völligen Reinigung (7) wird die Säure in den Aethyläther oder das Silbersalz übergeführt.

Die Säure ist krystallinisch und schmilzt bei 65—66°. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Bei der Destillation zerfällt sie theils in Kohlenoxyd und Benzoësäure, theils in Kohlensäure und Benzaldehyd. Durch Natriumamalgam wird sie in Mandelsäure (7), durch Jodwasserstoff und Phosphor in Phenylessigsäure (7) umgewandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie

pag. 2081. 17) BAEYER, Ber. 15, pag. 2705. 18) BAEYER u. PERKIN, Ber. 16, pag. 2128 ff. 19) BUCHNER u. CURTIUS, Ber. 18, pag. 2371. 20) BAEYER u. PERKIN, Ber. 17, pag. 59 ff. 21) PERKIN u. BELLENOT, Ber. 17, pag. 326. 22) Dies., Ber. 18, pag. 951 ff. 23) ROSER, Ber. 14, pag. 1750. 24) MEYER, Ber. 16, pag. 2266. 25) PANAOTOVIĆ, J. pr. Ch. 33, pag. 72. 26) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 1551 ff. 27) GABRIEL, Ber. 14, pag. 921. 28) Ders., Ber. 16, pag. 1992. 29) R. MEYER, Ann. 219, pag. 262. 30) BURKER, Ber. 14, pag. 365; Bull. soc. chem. 35, pag. 17. 31) KUES u. PAAL, Ber. 18, pag. 3325. 32) v. PECHMANN, Ber. 15, pag. 889 ff. 33) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 11, pag. 1014. 34) HECKMANN, Ann. 220, pag. 131. 35) HALLER, Ber. 19 (R.), pag. 15; Compt. rend. 101, pag. 1270—1273. 36) WELTNER, Ber. 17. pag. 66 ff.; 18, pag. 790. 37) ROSER, Ber. 17, pag. 2775. 38) CLAISEN u. CLAPARÈDE, Ber. 14, pag. 2472. 39) CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. 13, pag. 2123. 40) CLAISEN u. MATTHEWS, Ann. 218, pag. 177 ff. 41) PERKIN, Ber. 16, pag. 2136. 42) PERKIN, Ber. 16, pag. 1790. 43) ERDMANN, Ber. 18, pag. 3441. 44) FITTIG u. WEINSTEIN, Ann. 226, pag. 33. 45) PAAL, Ber. 16, pag. 2865. 46) Ders., Ber. 17, pag. 917. 47) Ders., Ber. 17, pag. 2756. 48) WELTNER, Ber. 17, pag. 66. 48) GEVEKOHT, Ann. 221, pag. 323 ff. 49) BUCHKA, Ber. 20, pag. 395. 50) MÜLLER, Ber. 16, pag. 1619. 51) BAUMANN, Ber. 18, pag. 883. 52) ESKALES u. BAUMANN, Ber. 19, pag. 1787. 53) BAEYER, Ber. 16, pag. 2194. 54) MERTENS, Ber. 19, pag. 2367. 55) W. WISLICENUS, Ber. 20, pag. 589. 56) BAYER u. FRITSCH, Ber. 17, pag. 973. 57) BÜLOW, Ann. 236, pag. 184 ff. 58) BISCHOFF, Ber. 16, pag. 1044. 59) BISCHOFF u. RACH, Ber. 17, pag. 2788. 60) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 1553. 61) BISCHOFF, Ber. 16, pag. 1044. 62) KUES u. PAAL, Ber. 18, pag. 3324. 63) PAAL, Ber. 19, pag. 553. 64) ROSER, Ber. 17, pag. 2770. 65) GABRIEL, Ber. 17, pag. 2526. 66) WELTNER, Ber. 18, pag. 790. 67) DUISBERG, Ber. 18, pag. 198. 68) GABRIEL, Ber. 18, pag. 2451. 69) KUES u. PAAL, Ber. 19, pag. 3144. 70) FISCHER u. KUZEL, Ber. 16, pag. 166. 71) Dies., Ber. 16, pag. 34. 72) HANTZSCH, Ber. 18, pag. 2585. 73) ENGELMANN, Ann. 231, pag. 67. 74) BUCHNER u. CURTIUS, Ber. 18, pag. 2370. 75) CLAISEN u. LOWMANN, Ber. 20, pag. 651. 76) GABRIEL, Ber. 19, pag. 840. 77) CLAUS, Ber. 20, pag. 1374. 78) MICHAEL u. BROWNE, Ber. 19, pag. 1392. 79) BAEYER u. OEKONOMIDES, Ber. 15, pag. 2099. 80) BAEYER u. DREWSEN, Ber. 15, pag. 2862. 81) THOMPSON, Ber. 14, pag. 1185. 82) Ders., Ber. 16, pag. 1308. 83) BAEYER u. HOMOLKA, Ber. 16, pag. 2219; 17, pag. 985. 84) GABRIEL, Ber. 17, pag. 1389.

glatt in Kohlenoxyd und Benzoësäure gespalten. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt. Wird eine Lösung der Säure in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so entsteht anfangs eine tiefrothe, später eine intensiv blauviolette Färbung (Thiophenreaction).

Salze (8). Ammoniumsalz, $C_8H_5O_3 \cdot NH_4$. Breite, am Licht gelb werdende Blätter.

Kaliumsalz, $C_8H_5O_3 \cdot K + H_2O$. Dünne, quadratische Tafeln, in kaltem Alkohol schwer löslich.

Natriumsalz, $C_8H_5O_3Na$. Kleine Prismen.

Calciumsalz, $(C_8H_5O_3)_2Ca + H_2O$. Flache Prismen.

Bariumsalz, $(C_8H_5O_3)_2Ba$. Flache Prismen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Strontiumsalz, $(C_8H_5O_3)_2Sr + H_2O$. Prismen oder Blättchen.

Bleisalz, $(C_8H_5O_3)_2Pb$. Seideglänzende Warzen.

Kupfersalz, $(C_8H_5O_3)_2Cu$. Kleine, grüne Krystalle, bei 160—170° schmelzend.

Silbersalz, $C_8H_5O_3Ag$. Hexagonale Prismen oder Tafeln.

Zinksalz, $(C_8H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$. Gelbliche, leicht lösliche Prismen.

Aether (8) werden durch Sättigen einer alkoholischen Lösung mit Salzsäure dargestellt. Vereinigen sich mit saurem schwefligsaurem Natrium.

Methyläther, $C_8H_5O_3 \cdot CH_3$, siedet bei 246—248°.

Aethyläther, $C_8H_5O_3 \cdot C_2H_5$, siedet bei 256—257°; unter 30—40 Millim. Druck bei 151—54°. Spec. Gew. = 1·1210 bei 17·5°. Wird durch Phosphorpentachlorid in Phenyldichloressigsäureäther, $C_6H_5CCl_2COOC_2H_5$, übergeführt.

Normalpropyläther, $C_8H_5O_3 \cdot C_3H_7$, siedet unter 60 Millim. Druck bei 174°.

Isobutyläther, $C_8H_5O_3 \cdot C_4H_9$, siedet unter 38 Millim. Druck bei 170—174°.

Amyläther, $C_8H_5O_3 \cdot C_5H_{11}$, siedet unter 40 Millim. Druck bei 179—182°.

α-Amid (9), $C_6H_5COCONH_2$, entsteht durch Auflösen von Benzoylcyanid in rauchender, bei 0° gesättigter Salzsäure und wird durch Wasser ausgefällt. Blätter oder flache Prismen, welche bei 90—91° schmelzen. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer in Wasser. Aus seiner Lösung in kaltem, stark verdünntem Alkali wird durch Kohlensäure das

β-Amidhydrat, $C_6H_5COCONH_2 + H_2O$, als krystallinischer, bei 64—65° schmelzender Niederschlag gefällt. In Aether und kaltem Wasser fast unlöslich. Verliert das Wasser bei 50—60° und geht beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder kaltem Alkohol in das α-Amid über. Wird die alkoholische Lösung des α-Amids in überschüssige Salzsäure tropfenweise eingetragen, so entsteht γ-Amid, ein weisses Pulver, welches aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirt und bei 134—135° schmilzt. In Wasser, Aether und Benzol fast unlöslich. Geht durch Kochen mit Wasser und beim Schmelzen in α-Amid über.

Oximidobenzoylameisensäure (50), $C_6H_5C(NOH)COOH$, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylameisensäure dargestellt, ist eine weisse, mikrokrystallinische Masse. Schmp. 127—128°. Das Bariumsalz, $[C_6H_5C(NOH)CO_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nädelchen. Die Säure wird durch Zinn und Salzsäure zu Phenylamidoessigsäure reducirt.

Phenylmercaptanbenzoylameisensäure (51, 52), $C_6H_5C\begin{cases}OH\\SC_6H_5\\COOH\end{cases}$, aus Phenylmercaptan und Benzoylameisensäure dargestellt, ist eine bei 68·05° schmelzende Krystallmasse. Durch Einwirkung von trockener Salzsäure entsteht die bei 142° schmelzende Dithiophenylphenylessigsäure, $C_6H_5C(SC_6H_5)_2COOH$.

Nitrobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NO_2)COCOOH$. o-Nitrobenzoylameisensäure. Das Amid entsteht bei längerem Stehen von o-Nitrobenzoylcyanid, $C_6H_4(NO_2)COCN$, mit rauchender Salzsäure. Zur Darstellung der Säure wird es in verdünntem Alkali gelöst, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniaks erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und die Nitrosäure mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure (10), welche Krystallwasser enthält, krystallisirt in langen, haarfeinen Prismen. Schmilzt bei 46—47°. Die wasserfreie Säure schmilzt

unter Zersetzung bei 122—123°. Geht durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge in Isatinsäure über.

Amid (11), $C_6H_4(NO_2)COCONH_2$. Kleine, weisse Prismen, welche bei 189° schmelzen.

Nitril (11), $C_6H_4(NO_2)COCN$. Weisse, bei 54° schmelzende Prismen.

m-Nitrobenzoylameisensäure (10), wird analog der Orthosäure aus dem Amid dargestellt. Kleine, kurze Prismen, welche bei 77—78° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die Säure und ihre Salze schmecken bitter.

Kaliumsalz. Kleine, flache Prismen.

Bariumsalz, $(C_8H_4NO_5)_2Ba + H_2O$. Zu Warzen gruppirte Prismen.

Silbersalz, $C_8H_4NO_5Ag$. Kleine, weisse Warzen.

Aethyläther, $C_8H_4NO_5 \cdot C_2H_5$. Erstarrendes Oel.

Amid (10), $C_6H_4(NO_2)COCONH_2$, bildet sich beim Stehen von m-Nitrobenzoylcyanid mit concentrirter Salzsäure und beim Nitriren von Benzoylameisensäureamid. Weisse oder gelbliche Prismen, welche bei 151—152° schmelzen. In kaltem Wasser kaum, in Aether mässig, in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser leichter löslich. Wird aus seiner Lösung in verdünnter Kalilauge durch Säuren unverändert gefällt.

m-Azobenzoylameisensäure (82), $N_2(C_6H_4COCO_2H)_2$, entsteht durch Reduction von m-nitrobenzoylameisensaurem Kalium mit Eisenvitriol. Orangegelbe Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Schmilzt bei 134·5—135°. Die wasserfreie Säure schmilzt gegen 151°. Bildet leicht Salze. Das Bariumsalz, $N_2(C_6H_4COCO_2)_2Ba$, ist in Essigsäure unlöslich.

Amidobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NH_2)COCOOH$. o-Amidobenzoylameisensäure, Isatinsäure. Die Salze entstehen durch Reduction von o-Nitrobenzoylameisensäure (11) mit Eisenvitriol und Natronlauge und durch Lösen von Isatin (12) in Alkalien. Die freie Säure wird durch Zerlegung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff als weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver erhalten. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen Isatin ab. (Siehe Artikel »Indigogruppe«.)

Kaliumsalz. Hellgelbe Krystalle.

Bariumsalz, $(C_8H_6NO_3)_2Ba$. Schwer lösliche Blättchen.

Silbersalz, $C_8H_6NO_3Ag$. Gelbe Prismen.

Acetylisatinsäure (13), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup COCOOH \\ \diagdown NHCOCH_3\end{matrix}$, wird durch Lösen von Acetylisatin in kalter Natronlauge und sofortiges Fällen mit Schwefelsäure dargestellt. Weisse Nadeln, welche bei 160° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Wird durch Natriumamalgam zu Acetylhydrindinsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(OH)COOH \\ \diagdown NHCOCH_3\end{matrix}$, reducirt. Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Aethylisatinsäure (53), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup COCOOH \\ \diagdown NHC_2H_5\end{matrix}$. Nur in Form von Salzen bekannt. Das Kaliumsalz entsteht durch Auflösen von Aethylpseudoisatin in Kalilauge. Das Bariumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$, aus Aethylpseudoisatin mit Barytwasser dargestellt, krystallisirt in gelben, seideglänzenden Nadeln.

Chlorisatinsäure (14), $C_6H_3Cl(NH_2)COCOOH$. Zerfällt bei ihrer Abscheidung aus dem Kaliumsalz, welches aus Chlorisatin und Kalilauge entsteht, direkt in Chlorisatin und Wasser.

Kaliumsalz, $C_8H_5ClNO_3K$. Blassgelbe Schuppen.

Bariumsalz, $(C_8H_5ClNO_3)_2Ba$. Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in blassgelben Nadeln, mit 3 Mol. in goldgelben Blättern.

Bleisalz, $(C_8H_5ClNO_3)Pb + 2H_2O$. Scharlachrothe Krystallkörner.

Silbersalz, $C_8H_5ClNO_3Ag$. Hellgelbe Nadeln.

Dichlorisatinsäure (14), $C_6H_2Cl_2(NH_2)COCOOH$. Hellgelbes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 60° in Dichlorisatin und Wasser.

Kaliumsalz, $C_8H_4Cl_2NO_3K + H_2O$. Hellgelbe, metallglänzende Nadeln.

Bariumsalz, $(C_8H_4Cl_2NO_3)_2Ba + H_2O$. Goldglänzende Nadeln. Kupfer- und Silbersalz sind ebenfalls krystallinisch.

Bromisatinsäure, $C_6H_3Br(NH_2)\cdot COCOOH$. Die freie Säure zerfällt sofort in Bromisatin und Wasser.

Kaliumsalz, $C_8H_5BrNO_3K + H_2O$, aus Bromisatin und Kalilauge gebildet, krystallisirt in gelben Warzen.

Bariumsalz, $(C_8H_5BrNO_3)_2Ba + 3H_2O$. Hellgelbe Prismen.

Bleisalz, $(C_8H_5BrNO_3)_2Pb + 2H_2O$. Scharlachrothes Krystallpulver. Kupfer-, Silber- und Zinksalz sind ebenfalls krystallinisch.

Dibromisatinsäure, $C_6H_2Br_2(NH_2)COCOOH$. Gelbes Krystallpulver, leicht in Dibromisatin und Wasser zerfallend.

Aether (79), $C_8H_5Br_2(C_2H_5)NO_3$. Gelbe, bei 105° schmelzende Tafeln.

m-Amidobenzoylameisensäure (10) entsteht durch Erwärmen von m-Nitrobenzoylameisensäure mit Eisenvitriol und Natronlauge. Krystallisirt aus heissem Wasser in stark glänzenden, farblosen Prismen oder Nadeln, welche gegen 270—280° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Starke Säure.

Silbersalz, $C_8H_6NO_3Ag$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver.

Salzsaures Salz, $C_8H_7NO_3\cdot HCl$. Leicht lösliche, flache Prismen. Bildet ein Platindoppelsalz.

p-Dimethylamidobenzoylameisensäure (16), $C_6H_4<\begin{matrix}COCOOH\\N(CH_3)_2\end{matrix}$, aus dem Aethyläther dargestellt, krystallisirt in gelblichen Blättchen oder Nadeln, welche bei 187° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich, schwieriger in Aether und Chloroform.

Natriumsalz, $C_{10}H_{10}NO_3Na$. Kleine, weisse Nadeln.

Bariumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$. Farblose Blättchen.

Aethyläther, $C_6H_4\begin{matrix}COCOOC_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix}$, aus Dimethylanilin und Aethyloxalsäurechlorid dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 95° schmelzenden Blättchen.

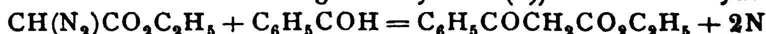
o-Oxybenzoylameisensäure (56), $C_6H_4(OH)COCOOH$, wird durch Behandlung von Isatinsäure, welche in überschüssiger Natronlauge gelöst ist, mit Kaliumnitrit und Kochen der dabei entstandenen Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Schwach gelbe, bei 43—44° schmelzende Nadeln.

Säuren, $C_9H_8O_3$. Benzoylessigsäure, $C_6H_5COCH_2COOH$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Bromzimmtsäureäther (78) oder auf Phenylpropiolsäureäthyläther (17, 18):



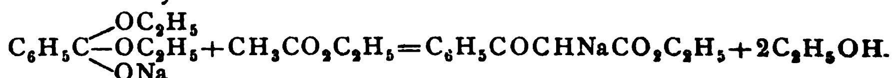
$$C_6H_5C\equiv C-CO_2C_2H_5 + H_2O = C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5.$$

Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthyläther (19) mit Benzaldehyd:



$$CH(N_2)CO_2C_2H_5 + C_6H_5COH = C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5 + 2N$$

und durch Einwirkung von Essigäther (75) auf ein Gemisch von Benzoesäureäther und Natriumäthylat:



$$C_6H_5C\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{matrix} + CH_3CO_2C_2H_5 = C_6H_5COCHNaCO_2C_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

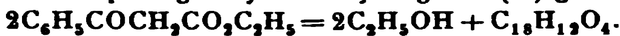
Auch durch Einwirkung (75) von Natrium auf Essigsäure- und Benzoesäureäther wird derselbe gebildet.

Zur Darstellung (18, 75) setzt man zu 2—3 Kgrm. auf 0° abgekühlter Schwefelsäure tropfenweise und unter Umrühren 100 Grm. Phenylpropiolsäureäther, wobei die Temperatur + 3° nicht übersteigen darf. Nach 2—3 Stunden wird auf Eis gegossen, die Masse mit Aether durchgeschüttelt, die Aetherlösung mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, über kohlensaurem Kali

getrocknet und abdestillirt. Der rohe Aether wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst, nass filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Zur Ueberführung in die Säure löst man den Aether in verdünnter Natronlauge, filtrirt nach 24 Stunden, kühlt mit Eis und säuert vorsichtig mit Schwefelsäure an. Man schüttelt mit Aether aus und trocknet nach dem Abdestilliren desselben die Säure über Schwefelsäure. Oder man erhitzt 120° Grm. im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknetes Natriumäthylat mit 300 Grm. Benzoëäther auf dem Wasserbade, bis ein brauner Kuchen entstanden ist. Dieser wird mit 350 Grm. Essigäther gut durchgemischt, 15 Stunden bei 100° am Rückflusskühler erwärmt, nach dem Erkalten mit 150 Grm. Eisessig, dann mit Wasser versetzt, das ausgefallene Oel mit Soda gewaschen, über Potasche getrocknet und unter 20 Millim. Druck fractionirt. Der Benzoylessigäther geht bei 165—175° über.

Die Säure bildet eine harte, krystallinische Masse, welche bei 85—90° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung prachtvoll violett.

Benzoylessigsäureäthyläther (18), $C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5$, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, welcher an Acetessigäther erinnert. Siedet rasch erhitzt unter geringer Zersetzung bei 265—270°. Unter 20 Millim. Druck bei 165—175°. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid roth gefärbt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Kohlensäure, Alkohol und Acetophenon. Bei längerem Erhitzen wird unter Alkoholabspaltung Dehydrobenzoylessigsäure (20) gebildet:



$$2C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5 = 2C_2H_5OH + C_{18}H_{12}O_4.$$

Durch Einwirkung von Natrium auf den Aether entsteht Natriumbenzoylessigäther, $C_6H_5COCHNa—CO_2C_2H_5$, welcher mit Halogenalkylen Homologe der Benzoylessigsäure, mit Jod Dibenzoylbernsteinsäureäther (20), $\begin{array}{l} C_6H_5COCHCO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5COCHCO_2C_2H_5 \end{array}$, bildet.

Nitrosobenzoylessigsäureäthyläther (18), $C_6H_5COC(NOH)CO_2C_2H_5$. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Aether dargestellt, krystallisirt in langen, bei 121—122° schmelzenden Nadeln. Geht beim Stehen mit Natronlauge in

Oxybenzoylessigsäure (18), $C_6H_5COCH(OH)COOH$ über, welche in kleinen Prismen krystallisirt.

p-Nitrobenzoylessigsäure (21), $C_6H_4(NO_2)COCH_2COOH$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf p-Nitrophenylpropiolsäureäther. Schwach gelbe Nadeln, welche bei 135° schmelzen. In Benzol, Alkohol, Aether leicht löslich, schwer in Ligroin.

p-Nitrobenzoylessigäther (21), $C_6H_4(NO_2)COCH_2CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus Benzol in hellgelben Nadeln, welche bei 74—76° schmelzen (22). Verhält sich in seinen Umsetzungen (22) dem Benzoyläther analog,

Nitroso-p-Nitrobenzoylessigäther (21), $C_6H_4(NO_2)COC(NOH)CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in langen, fast farblosen Nadeln, welche bei 120° schmelzen.

Benzoylcyanessigäther (35), $C_6H_5COCH(CN)CO_2C_2H_5$, durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumbenzoylessigäther dargestellt, krystallisirt in durchsichtigen, bei 37·5° schmelzenden Prismen. In Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in Alkalien. Bildet krystallinische Salze.

p-Methylbenzoylameisensäure, p-Toluylameisensäure, $CH_3C_6H_4COCOOH$. Der Amyläther, durch Einwirkung von Amylätheroxalsäurechlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt, liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali die Säure. Krystallisirt in flachen Nadeln. Erweicht gegen 80° und schmilzt bei 99°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Sehr leicht zersetzlich. Wird zu p-Toluylsäure oxydirt.

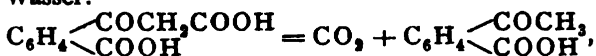
p-Methyl-o-Amidobenzoylameisensäure (25), $CH_3C_6H_3<^{COCOOH}_{NH_2}$. Die

Alkalisalze entstehen beim Auflösen von p-Methylisatin in Alkalien. Auf Zusatz von Säuren fällt das p-Methylisatin wieder aus. Acetyläther (67), $CH_3C_6H_3\langle{}^{COCO_2C_2H_5}_{NHCOCH_3}$ (?), aus Acetyl-p-pseudoisatin mit Alkohol dargestellt, bildet weisse, bei 78—79° schmelzende Blättchen.

Acetylamid, $CH_3C_6H_3\langle{}^{COCONH_2}_{NHCOCH_3}$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetyl-p-Methylisatin. Farblose, bei 141° schmelzende Säulen.

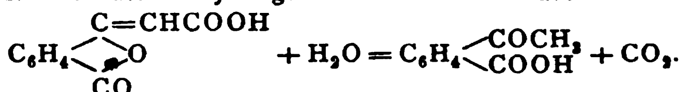
Phenylbrenztraubensäure (55), $C_6H_5CH_2COCOOH$, entsteht beim Kochen von Phenyloxalessigäther, $C_6H_5CH\langle{}^{COOC_2H_5}_{COCOOC_2H_5}$, mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende Blättchen, welche bei 153° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Benzol und Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Giebt mit Phenylhydrazin ein in gelben, bei 160—161° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Produkt, $C_6H_5CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der sogen. Phenylglycidsäure.

o-Acetylbenzoesäure, o-Acetophenoncarbonsäure (26), $CH_3COC_6H_4COOH$, entsteht beim Schmelzen von Benzoylessigcarbonsäure oder beim Kochen derselben mit Wasser:



$$C_6H_4\langle{}^{COCH_2COOH}_{COOH} = CO_2 + C_6H_4\langle{}^{COCH_3}_{COOH},$$

und beim Erhitzen der Phtalylessigsäure mit Wasser auf 200°:

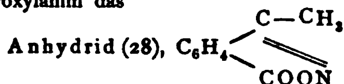


$$C_6H_4\langle{}^{C=CHCOOH}_{CO}\rangle O + H_2O = C_6H_4\langle{}^{COCH_3}_{COOH} + CO_2.$$

Breite Krystalle, welche bei 114—115° schmelzen. Das Silbersalz, $C_9H_7O_3Ag$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln.

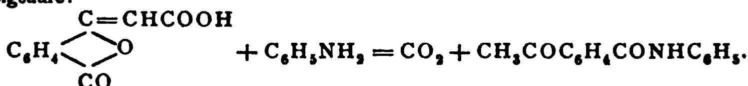
Acetylanhydrid (27), $CH_3COC_6H_4CO_2COCH_3$, durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 70·5—71° schmelzenden Nadeln.

Aethyläther (28), $CH_3COC_6H_4COOC_2H_5$. Oel. Dasselbe liefert mit salzsaurem Hydroxylamin das



Anhydrid (28), $C_6H_4\langle{}^{C-CH_3}_{COON}$, welches farblose, bei 157—159° schmelzende Nadeln bildet.

Phenylamid (54), $CH_3COC_6H_4CONHC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung des Anilins auf Phtalylessigsäure:



$$C_6H_4\langle{}^{C=CHCOOH}_{CO}\rangle O + C_6H_5NH_2 = CO_2 + CH_3COC_6H_4CONHC_6H_5.$$

Würfelförmige Krystalle, welche bei 189—192° schmelzen.

Phenoxyacetophenoncarbonsäure (27), $C_6H_4\langle{}^{COCH_2OC_6H_5}_{COOH}$, aus Phenoxymethylenphtalyl, $C_6H_4\langle{}^{C=CHOC_6H_5}_{CO}\rangle O$, dargestellt, krystallisirt in Nadeln, welche bei 110—110·5° schmelzen.

o-Trichloracetylbenzoesäure (26), $CCl_3COC_6H_4COOH$, durch Einwirkung von Chlor auf Phtalylessigsäure dargestellt, schmilzt bei 144°. Wird durch Alkalien in Chloroform und Phtalsäure zerlegt.

o-Tribromacetylbenzoesäure (26), $CBr_3COC_6H_4COOH$, der vorigen analog dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 159·5—160° schmelzenden Nadeln. Zerfällt mit Alkalien in Bromoform und Phtalsäure.

p-Acetylbenzoesäure (29), $CH_3COC_6H_4COOH$, entsteht neben Terephtalsäure bei der Oxydation von p-Oxypropylbenzoesäure, $C_6H_4\begin{smallmatrix}COOH\\C(OH)(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Sie wird durch Ueberführung in das Ammonsalz gereinigt. Krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 200° schmelzen und höher erhitzt sublimiren. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich.

Bariumsalz, $(C_9H_7O_3)_2Ba\frac{1}{2}H_2O$. Grosse, glänzende Blätter.

Silbersalz, $C_9H_7O_3Ag$. Krystallinischer, weisser Niederschlag.

Bleisalz, $(C_9H_7O_3)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Methyläther, $C_9H_7O_3 \cdot CH_3$. Weisse, bei 92° schmelzende Nadeln.

Säuren, $C_{10}H_{10}O_3$. Benzoylpropionsäure, $C_6H_5COCH_2CH_2COOH$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Bernsteinsäureanhydrid (30), durch Erhitzen von Benzoylisobernsteinsäure (31), $C_6H_5COCH_2CH(COOH)_2$, unter Abspaltung von Kohlensäure und durch Reduction von Benzoylacrylsäure (32), $C_6H_5COCH{=}CH{-}COOH$, neben anderen Producten. Lange, weisse Nadeln, oder Blätter, welche bei 116° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Durch Reduction mit Natriumamalgam wird sie in Phenyloxybuttersäure, $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_2COOH$, übergeführt.

Bariumsalz (30), $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$. Zu Warzen vereinigte Nadeln.

Silbersalz (31), $C_{10}H_9O_3Ag$. Weisser krystallinischer Niederschlag.

Acetanhydrid (32), $C_6H_5COCH_2CH_2COOCOCH_3$. Perlmutterglänzende, bei 91° schmelzende Blätter.

Dimethylbenzoylameisensäure, $(CH_3)_2C_6H_3COCOOH$.

1. $C_6H_3\underset{1}{COCOOH}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}$, durch Oxydation von Methyl-m-Xylylketon (55) dargestellt, bildet eine krystallinische, bei 85° schmelzende Masse, nicht unzersetzt destillirbar. Gegen 200° wird sie in Kohlensäure und den Aldehyd der Xylylsäure zerlegt. Die Salze werden beim Kochen in derselben Weise zersetzt.

Bariumsalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$, und Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$, krystallisiren in kleinen, farblosen Nadeln.

Silbersalz, $C_{10}H_9O_3Ag$. Kleine Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{COCOOH}\underset{2}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$, durch Oxydation von Methyl-p-Xylylketon (56) mit Kaliumpermanganat dargestellt, wird aus ihren Salzen als Oel abgeschieden und erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. Schmilzt bei 70—80°. In Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Spaltet sich oberhalb 200° in Kohlensäure und den Aldehyd der 1, 2, 5-Dimethylbenzoesäure. Die Alkalisalze zersetzen sich beim Kochen in ähnlicher Weise.

Bariumsalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Ba + 6H_2O$. Kleine Nadeln.

Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$. Kleine Nadeln.

Silbersalz, $C_{10}H_9O_3Ag$. Krystallinischer Niederschlag.

o-Propiophenoncarbonsäure (33), $CH_3CH_2COC_6H_4COOH$, entsteht beim Kochen von Pthalylpropionsäure, $C_6H_4\begin{smallmatrix}C{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H\\ \rangle O \\ CO\end{smallmatrix}$, mit Alkalien. Farblose, bei 91—92° schmelzende Nadeln.

Silbersalz, $C_{10}H_9O_3Ag$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln (16).

Amid, $CH_3CH_2COC_6H_4CONH_2$. Feine Nadeln.

Phenylacetessigsäure, $CH_3COCH(C_6H_5)COOH$, ist nicht bekannt; es ist jedoch ein Substitutionsprodukt ihres Aethyläthers dargestellt.

o-p-Dinitrophenylacetessigsäureäthyläther, $CH_3COCH\langle{}^{C_6H_3(NO_2)_2}_{COOC_2H_5}$ (34), aus Natriumacetessigäther und o-p-Dinitrobrombenzol (Schmp. 72°) dargestellt, krystallisirt in bernsteingelben Blättchen oder Prismen. Schmp. 94°. In Wasser und Ligroin unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem, leicht in Aether, Benzol und Chloroform löslich. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird er unter Bildung von Essigsäure und Dinitrophenylessigsäure (Siedep. 160°) zersetzt.

Säuren, $C_{11}H_{12}O_3$. Aethylbenzoylessigsäure (18), $C_6H_5COCH(C_2H_5)COOH$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumbenzoylessigäther und liefert mit alkoholischem Kali die Säure, eventuell neben Propylphenylketon. Krystalle, welche bei 112—115° schmelzen.

Aethyl-p-Nitrobenzoylessigsäureäthyläther (22), $C_6H_4(NO_2)COCH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, aus Natriumnitrobenzoylessigäther und Jodäthyl dargestellt, krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 39—40° schmelzen.

α-Phenyl-β-Acetylpropionsäure (36), α-Phenyllävulinsäure, $CH_3COCH_2CH(C_6H_5)COOH$, entsteht durch Kochen von Phenylacetbernsteinsäureäther,

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_3-CO-CH-CO_2C_2H_5 \end{array}$$

, mit Salzsäure oder Barytwasser. Blättchen, welche bei 126° schmelzen. In Alkohol, Aether leicht löslich. Durch Natriumamalgam entsteht das Lacton, $CH_3CHCH_2CH(C_6H_5)CO$. Von den Salzen krystallisirt



das charakteristische Zinksalz in langen, weissen Nadeln. Der Aethyläther schmilzt bei 71°.

Benzoylisopropyl-o-Carbonsäure (37), $C_6H_4\langle{}^{COCH(CH_3)_2}_{COOH}$, entsteht durch Kochen von Phtalylisopropyliden,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C{=}C(CH_3)_2 \\ \;| \qquad\;\; | \\ CO\;-\!-\;O \end{array}$$

, mit Kalilauge. Bildet zu Blättern vereinigte Nadeln und schmilzt bei 120—121°.

Benzylaceton-o-Carbonsäure (57), $C_6H_4\langle{}^{CH_2CH_2COCH_3}_{COOH}$, entsteht beim Kochen von Benzylessigäther-o-Carbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{CH_2CH\langle{}^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}}_{COOH}$, mit Barytwasser. Feine, bei 114° schmelzende Nadeln.

Paratoluyl-β-Propionsäure (77), $\overset{}{CH_3}\underset{4}{C_6H_4}\underset{1}{CO}CH_2CH_2COOH$, aus Toluol, Bernsteinsäurechlorid und Aluminiumchlorid dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln.

Benzylacetessigsäureäther, $CH_3COCH\langle{}^{COOC_2H_5}_{CH_2C_6H_5}$ (s. Bd. I, pag. 19).

Methylbenzylacetessigäther, $CH_3COC(CH_3)(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 19).

Aethylbenzylacetessigäther, $CH_3COC(C_2H_5)(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$ (Bd. I, pag. 19).

Diäthylbenzoylessigsäure (18), $C_6H_5COC(C_2H_5)_2COOH$. Der aus Natriumäthylbenzoylessigäther und Jodäthyl dargestellte Aether liefert dieselbe bei der Verseifung. Farblose krystallinische Masse, welche bei 128—130° schmilzt.

Piperoketonsäure (44), $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3CH_2COCH_2CH_2COOH$, entsteht

durch Kochen von Dibrompiperhydronsäure mit wässrigem kohlensaurem Natrium:



$$C_{12}H_{12}Br_2O_4 + H_2O = C_{12}H_{12}O_5 + 2HBr.$$

Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in seideglänzenden, bei 84° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich. Das Calciumsalz ist krystallinisch.

o-p-Dimethylbenzoyl-β-Propionsäure (77), $\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}C_6H_3\underset{1}{CO}CH_2CH_2COOH$, aus m-Xylol und Bernsteinsäurechlorid mittelst Aluminiumchlorid dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 108° schmelzenden Nadeln. In heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Kaliumsalz, $C_{12}H_{13}O_3K + 4H_2O$. Weisse Krystallkrusten.

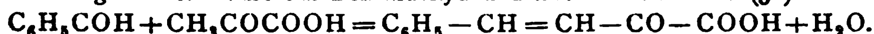
Natriumsalz, $C_{12}H_{13}O_3Na + 4H_2O$. Farblose Nadeln.

Bariumsalz, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ba + 3H_2O$. Nadeln. Bleisalz, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Pb$. Weisses Pulver. Silbersalz, $C_{12}H_{13}O_3Ag$. Krystallinischer Niederschlag.

o-m-Dimethylbenzoyl-β-Propionsäure (77), $\underset{2}{CH_3}\underset{5}{CH_3}C_6H_3\underset{1}{CO}CH_2CH_2COOH$, aus p-Xylol und Bernsteinsäurechlorid dargestellt, bildet farblose, bei 84° schmelzende Nadeln.

Säuren, $C_nH_{2n-12}O_3$.

Cinnamylameisensäure, $C_6H_5-CH=CH-CO\cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure (38):



$$C_6H_5COH + CH_3COCOOH = C_6H_5-CH=CH-CO-COOH + H_2O.$$

Sie wird aus ihren Salzen durch Salzsäure als öliger Syrup, welcher zu einer hellgelben, gummiartigen Masse eintrocknet, abgeschieden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, die übrigen Salze meist schwer löslich. Die Lösungen der Alkalisalze werden schon in der Kälte unter Bildung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure zersetzt.

Silbersalz, $C_{10}H_7O_3Ag$, ist ein gelblich weisses Pulver.

Amid (39), $C_6H_5C_2H_2COCONH_2$, bildet sich beim Stehen einer Lösung von Cinnamylcyanid, $C_6H_5C_2H_2COCN$, in Eisessig, welche mit Salzsäure versetzt ist. Prismen oder Blättchen, welche bei 129—130° schmelzen. In kaltem Wasser wenig, in heissem, in Aether und Chloroform reichlich löslich. Wird durch verdünnte Kalilauge in Cinnamylameisensäure übergeführt.

o-Nitrocinnamylameisensäure (80), $C_6H_4(NO_2)C_2H_2COCOOH$, durch Einwirkung von Salzsäure auf o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure dargestellt, schmilzt bei 135—136°. Wird durch Alkalien in Indigblau übergeführt.

Benzoylacrylsäure (32), $C_6H_5-CO-CH=CH-COOH$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Maleïnsäureanhydrid und Benzol. Krystallisirt aus Wasser mit Krystallwasser in atlasglänzenden Blättchen, welche bei 64° schmelzen; aus Toluol in Nadeln, welche bei 99° schmelzen. Wird beim Erwärmen mit Alkalien in Acetophenon und Glyoxylsäure gespalten. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht ein Körper, $C_{10}H_6O_2$, welcher in rubinrothen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Brom liefert ein bei 135° schmelzendes Additionsprodukt, welches durch conc. Schwefelsäure in einen gelben, chinonartigen Körper übergeführt wird.

Benzoylcrotonsäure (32), $C_6H_5CO-C(CH_3)=CH-COOH$. Der vorigen analog aus Citraconsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, glänzenden Spiessen. Schmilzt bei 113°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Propiophenon und Oxalsäure.

p-Toluylacrylsäure (32), $CH_3C_6H_4-CO-CH=CH-COOH$, aus Maleïnsäureanhydrid und Toluol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt, bildet bei

138° schmelzende Blättchen. Liefert mit Essigsäure ein rothes Condensationsprodukt.

Benzalacetessigsäureäther (40), $C_6H_5CH=C{<}^{COOC_2H_5}_{COCH_3}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf ein abgekühltes Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigäther. Der Aether bildet frisch destillirt ein farbloses Oel, welches bisweilen sofort, bisweilen erst nach Wochen erstarrt. Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in glänzenden, rhombischen Prismen. Schmilzt bei 59—60°. Siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei 180—182°. In Chloroform leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol, in Aether und Eisessig. Wird beim Kochen mit Alkalien zersetzt. Brom bildet ein bei 97—97·5° schmelzendes Dibromid, $C_{13}H_{14}O_3Br_2$. Mit Salzsäure bildet er zwei isomere Körper, $CH_3CO\overset{COOC_2H_5}{\underset{CHCHClC_6H_5}{|}}$, und $CH_3CO\overset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}ClCH_2C_6H_5$, welche aus dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Benzaldehyd und Acetessigäther isolirt werden können.

Benzalacetäthylessigäther (40), $C_6H_5CH=CH-CO-CH{<}^{CO_2C_2H_5}_{C_2H_5}$, aus Aethylacetessigäther und Benzaldehyd dargestellt, ist ein bei 205—220° siedendes Oel. Die Natriumverbindung liefert mit Jodäthyl

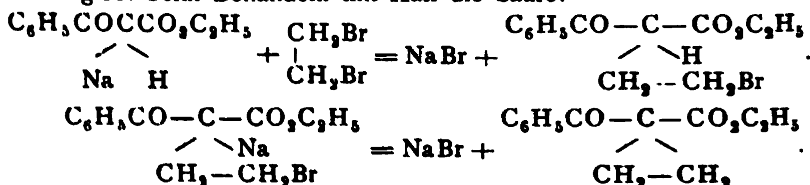
Benzalacetdiäthylessigäther (40), $C_6H_5CH=CH-CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, welcher auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Diäthylacetessigester und Benzaldehyd dargestellt werden kann. Farblose, trikline Prismen, welche bei 101—102° schmelzen. Das Dibromid, $C_{17}H_{22}O_3Br_2$, schmilzt bei 55°.

Benzallävulinsäure (43), $C_6H_5CH=C{<}^{COOH}_{CH_2-CO-CH_3}$ (?), entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd und Lävulinsäure mit Natriumacetat. Kleine Krystalle, welche bei 120—125° schmelzen.

Allylbenzoylessigsäure (41), $C_6H_5COCH(C_3H_5)COOH$. Der Aether entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriumbenzoylessigäther. Krystallinische, bei 122—125° schmelzende Masse.

Allyl-p-Nitrobenzoylessigsäureäthyläther (22), $C_6H_4(NO_2)COCH(C_3H_5)CO_2C_2H_5$. Seideglänzende, bei 45—46° schmelzende Blättchen.

Benzoyltrimethylencarbonsäure (41), $C_6H_5CO-\underset{CH_2-CH_2}{\overset{}{C}}-COOH$. Der Aether entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumbenzoylessigäther und giebt beim Behandeln mit Kali die Säure:



$$C_6H_5COC(Na)(H)CO_2C_2H_5 + \overset{CH_2Br}{\underset{CH_2Br}{|}} = NaBr + C_6H_5CO-C(H)(CH_2-CH_2Br)-CO_2C_2H_5.$$

$$C_6H_5CO-C(Na)(CH_2-CH_2Br)-CO_2C_2H_5 = NaBr + C_6H_5CO-\underset{CH_2-CH_2}{C}-CO_2C_2H_5.$$

Monokline Krystalle, welche bei 148—149° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. In Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Durch Erhitzen auf 200° entsteht Benzoyltrimethylen, $C_6H_5COCH{<}^{CH_2}_{CH_2}$.

Silbersalz, $C_{11}H_9O_3Ag$. Flockiger Niederschlag.

Aethyläther, $C_{11}H_9O_3C_2H_5$. Bei 280—283° siedendes Oel.

p-Nitrobenzoyltrimethylencarbonsäure (22), $C_6H_4(NO_2)CO-\underset{CH_2-CH_2}{C}-COOH$. Der

Aether aus Natriumparanitrobenzoylessigäther und Aethylenbromid dargestellt, bildet grosse, goldgelbe Prismen, welche bei 84° schmelzen. Die Säure krystallisirt in farblosen, bei 176° schmelzenden Nadeln.

Zweibasische Monoketonsäuren.

Benzoylmalonsäure (58), $C_6H_5COCH\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriummalonsäureäther und ist ein unbeständiger, selbst im Vacuum nicht destillirbarer Körper.

o-Nitrobenzoylmalonsäureäther (59), $C_6H_4(NO_2)COCH\begin{smallmatrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$. Die Natriumverbindung entsteht neben o-Nitrobenzoesäureäthyläther bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Dinitrobenzoylmalonsäureäther. Der Aether krystallisirt in grossen, dünnen, sechsseitigen Prismen, welche bei 54° schmelzen. Wirkt Brom auf das Natriumsalz des Aethers, so entsteht Nitrobenzoylbrommalonsäureäther, $C_6H_4(NO_2)COCBr\begin{smallmatrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$, dicke, bei 72° schmelzende Prismen.

Phenyloxalessigäther (55), $\begin{matrix}C_6H_5CHCO_2C_2H_5\\|\\COCO_2C_2H_5\end{matrix}$, durch Einwirkung von Natrium auf Oxaläther und Phenylessigäther dargestellt, ist ein dickflüssiges Oel von sauren Eigenschaften.

Benzoylessig-o-carbonsäure (60), $C_6H_4\begin{smallmatrix}COCH_2CO_2H\\COOH\end{smallmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von Natronlauge auf Phtalylessigcarbonsäure. Glänzende, breite Nadeln. Schmilzt bei 90° unter Zersetzung in Kohlensäure, Wasser und Acetophenoncarbonsäure. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht das Anhydrid (28), $C_6H_4\begin{smallmatrix}C—CH_2COOH\\ \diagdown\!\!\diagdown \\COON\end{smallmatrix}$, welches beim Schmelzen unter Abspaltung von Kohlensäure in $C_6H_4\begin{smallmatrix}C—CH_3\\ \diagdown\!\!\diagdown \\COON\end{smallmatrix}$ übergeht. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure wird sie unter Wasserabspaltung in Pthalylessigsäure (65), $C_6H_4\begin{smallmatrix}C=CH—COOH\\ \rangle O\\CO\end{smallmatrix}$, umgewandelt.

Methylamidobenzoylessig-o-carbonsäure, $C_6H_4\begin{smallmatrix}COCH_2COOH\\CONHCH_3\end{smallmatrix}$ (68), durch Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure dargestellt, schmilzt bei 145°.

β-Benzoylisobernsteinsäure (61, 62), $\begin{matrix}C_6H_5COCH_2\\|\\CH\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}\end{matrix}$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Acetophenonbromid auf Natriummalonsäureäther. Die Säure krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, welche bei 178 bis 179° schmelzen. In Alkohol, Aether, heissem Eisessig nnd kochendem Wasser leicht löslich, in Benzol und Ligroin fast unlöslich. Silbersalz, $C_{11}H_8O_5Ag_2$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid entsteht Phenyltienol (63), $C_4H_2S\begin{smallmatrix}OH\\C_6H_5\end{smallmatrix}$.

β-Benzoylpropion-o-carbonsäure (64), $C_6H_4\begin{smallmatrix}COCH_2CH_2COOH\\COOH\end{smallmatrix}$, entsteht beim Kochen des Doppellactons, $C_{11}H_8O_4 = \begin{matrix}C_6H_4—C—CH_2—CH_2\\ | \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ CO—OO———CO\end{matrix}$

(aus Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und Natriumacetat dargestellt) mit Wasser oder Alkalien. Sechsseitige Prismen, welche bei 137° schmelzen. In Alkohol und Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen wird sie wieder in das Lakton, $C_{11}H_8O_4$, übergeführt. Durch Reductionsmittel entsteht Phtalid-β-propionsäure und γ-Phenylbutter-o-carbonsäure.

Calciumsalz, $C_{11}H_8O_5Ca$. Weisses Pulver. Bariumsalz, $C_{11}H_8O_5Ba$. Glänzende Krystalle. Silbersalz, $C_{11}H_8O_5Ag_2$. Weisses Pulver.

Phenylacetbernsteinsäure (48), $\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO-CH-COOH \end{array}$. Der neutrale Aethyläther entsteht neben einer geringen Menge des sauren Aethers, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO-CH-COOH \end{array}$, bei der Einwirkung von Phenylbromessigäther, $C_6H_5CHBrCO_2C_2H_5$, auf Natriumacetessigäther und liefert mit kaltem Aetzkali das Kaliumsalz der Säure. Die Säure krystallisirt in grossen Blättern, welche bei 120—121° schmelzen.

Kaliumsalz, $C_{12}O_5H_{11}K$. Glänzende Nadeln.

Neutraler Aether, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO-CH-CO_2C_2H_5 \end{array}$. Farblose, bei 75—76° schmelzende Blättchen. Liefert beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser Phenyllävulinsäure.

Saurer Aether, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO-CH-COOH \end{array}$. Feine Nadeln. Schmilzt bei 132·5° und verliert bei 150° Kohlensäure unter Bildung von Phenyllävulinsäure. Bildet keine Salze.

Saurer Aether (66), $\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$. Das Natriumsalz entsteht bei der Einwirkung von phenylbromessigsaurem Natrium auf Natriumacetessigäther und giebt bei der Einwirkung von Salzsäure den freien Aether. Perlmutterglänzende, bei 128° schmelzende Blättchen. Spaltet bei 200° noch keine Kohlensäure ab. Liefert Salze. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Phenylvalerolactocarbonsäure, $\begin{array}{l} \quad C_6H_5-CH-CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad > O \\ COOH-CH-CH-CH_3 \end{array}$. Ammoniak bildet krystallinische, stickstoffhaltige Körper.

Phtalylacetessigäther (57), $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C=C\begin{array}{l}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown COCH_3\end{array} \\ \diagdown CO \diagup O \end{array}$, entsteht durch Einwirkung von Phtalsäurechlorid auf Natriumacetessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in schiefwinkeligen Krystallen, welche bei 124° schmelzen. In Wasser unlöslich, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, ebenso in kalter conc. Schwefelsäure und Salpetersäure. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 65° in Alkohol, Essigsäure und Phtalylessigsäure gespalten. Durch Kochen mit Wasser oder wässrigen Alkalien wird er unter Bildung von Phtalsäure zersetzt. Durch alkoholisches Kali entsteht die Verbindung, $C_{16}H_{18}O_7K_2$. Kaltes Ammoniak erzeugt Phtalyldiamid. Durch Phenylhydrazin wird Phtalylphenylhydrazin gebildet. Eisessig und Zinkstaub reducirt zu Benzylacetessigätherorthocarbonsäure.

Benzylacetessigäther-o-Carbonsäure (57), $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH_2CH\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COCH_3\end{array} \\ \diagdown COOH\end{array}$, entsteht durch Reduction von Phtalylacetessigäther, $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C=C\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COCH_3\end{array} \\ \diagdown CO \diagup O \end{array}$,

mit Eisessig und Zinkstaub. Büschelförmig gruppirte, weisse Nadeln, welche bei 92° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Benzylaceton-o-Carbonsäure.

Diketonsäuren.

Chinisatinsäure (83), $C_6H_4<^{COCOCOOH}_{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von Eisenchlorid auf β-γ-Dioxycarbostyril, $C_9H_5(\overset{\beta\gamma\alpha}{OH})_3N$. Strohgelbe Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich. Beim Erhitzen auf 120—125° geht die Säure unter Wasserverlust in Chinisatin, $C_6H_4<^{CO-CO}_{N=COH}$, über. Dasselbe wird an der Luft unter Aufnahme von Wasser leicht wieder in Chinisatinsäure zurückverwandelt.

Benzoylacetessigsäureäthyläther, $C_6H_5COCH<^{COOC_2H_5}_{COCH_3}$ (Bd. I, pag. 19).

Nitrobenzoylacetessigäther (48), $C_6H_4(NO_2)COCH<^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$. Die drei isomeren Aether entstehen durch Einwirkung von o-, p- und m-Nitrobenzoylchlorid auf Natriumacetessigäther. Gelbe Oele, welche nicht unzersetzt destillirt weiden können. Sie bilden Salze. o-$C_6H_4(NO_2)COCH<^{CO_2K}_{COCH_3}$, krystallisirt in feinen gelben Nadeln.

Acetophenonacetessigsäure, $C_6H_5COCH_2CH<^{CO_2H}_{COCH_3}$. Der Aethyläther (45, 48) entsteht durch Einwirkung von Acetophenonchlorid oder Bromid auf Natriumacetessigäther und liefert mit verdünntem Kali die Säure. Zu Drusen vereinigte Kryställchen, welche bei 130—140° schmelzen. Spaltet beim Erwärmen unter Bildung eines Oeles Kohlensäure ab. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Kohlensäure und Acetophenonaceton.

Aethyläther, $C_6H_5COCH_2CH<^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$, ist ein gelbliches Oel, welches selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar ist. Beim Kochen mit Salzsäure wird er in Methylphenylfurfuran und Methylphenylfurfurancarbonsäureäther umgewandelt. Wird der Aether in heisses alkoholisches Kali eingetragen, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol und Wasser

Dehydroacetophenoncarbonsäure (46, 47), $C_6H_5C\equiv C-CH<^{COOH}_{COCH_3}$(?), welche sich aus Benzol auf Zusatz von Petroläther in grossen, bei 113—114° schmelzenden Krystallen abscheidet. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Säure addirt Brom. Mit Hydroxylamin entsteht eine bei 152° schmelzende Isonitrososäure. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird sie in die isomere Methylphenylfurfurancarbonsäure (47) umgewandelt (Bd. IV, pag. 230).

Kaliumsalz (46), $C_{12}H_9O_3K$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche H_2O enthalten.

Ammoniumsalz (46), $C_{12}H_9O_3(NH_4)$, krystallisirt in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Aethyläther, $C_{12}H_9O_3(C_2H_5)$. In kleinen Mengen fast unzersetzt siedendes Oel.

Dibenzoylessigsäure (18), $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylessigäther. Dickes Oel. Die Säure, durch Verseifen des Aethers dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 109° schmelzen.

Diphenacylessigsäure (69), $(C_6H_5COCH_2)_2CHCOOH$, entsteht beim Schmelzen der Diphenacylmalonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Seide-

glänzende Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen. In Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol leicht löslich. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Natriumsalz, $C_{18}H_{15}NaO_4$. Glänzende Nadeln.

Cinnamylacetessigsäureäthyläther, $\begin{matrix} C_6H_5CH=CHCO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5$ (70), aus Cinnamylchlorid und Natriumacetessigäther dargestellt, bildet gelbe, bei 40° schmelzende Krystallkörner.

o-Nitrocinnamylacetessigäther, (71), $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)CH=CH-CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von o-Nitrocinnamylchlorid auf Natriumacetessigäther. Gelbe Prismen, welche bei 120·5° schmelzen. Liefert beim Verseifen mit Schwefelsäure, Nitrocinnamylaceton und Nitrocinnamylmethylketon.

Phtalaconcarbonsäure (84), $C_{21}H_{11}O_2\cdot COOH$. Der Aethyläther entsteht, neben Tri-o-benzoylenbenzol, $C_6(C_6H_4CO)_3$, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid, Acetessigäther und Natriumacetat. Der Aether liefert durch Spaltung mit Schwefelsäure die freie Säure. Gelbe, mikroskopische Nädelchen, welche bei 180—181·5° schmelzen. Wird durch Reduction mit Zinkstaub in Hydrophtalaconcarbonsäure, $C_{21}H_{13}(OH)_2\cdot CO_2H$, übergeführt. Schmp. 280°. Mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht Dioximidophtalaconcarbonsäure, $C_{21}H_{11}(NOH)_2\cdot COOH$, welche bräunlich gelbe, bei 272—273° schmelzende Nadeln bildet. Die Salze der Phtalaconcarbonsäure sind gelb.

Kaliumsalz, $C_{21}H_{11}O_2\cdot CO_2K + H_2O$, und Natriumsalz, $C_{21}H_{11}O_2\cdot CO_2Na + H_2O$, krystallisiren in feinen, gelben Nadeln.

Aethyläther, $C_{21}H_{11}O_2\cdot CO_2C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln, welche bei 209—211° schmelzen. Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor in Phtalacen, $C_{21}H_{16}$, umgewandelt. Dioximid, $C_{21}H_{11}(NOH)_2CO_2C_2H_5$, bildet gelbe, bei 263—264° schmelzende Nadeln.

o-Dinitrodibenzoylmalonsäure (59), $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)CO \\ C_6H_4(NO_2)CO \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid auf Natrium und Dinatriummalonsäureäther. Tafeln, welche bei 93° schmelzen. Natriumäthylat liefert Natriumnitrobenzoylmalonsäureäther. Durch Ammoniak entsteht o-Nitrobenzamid und Malonsäureäther resp. Malonyldiamid.

Dibenzoylbernsteinsäureäthyläther, $\begin{matrix} C_6H_5CO-CHCO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5CO-CHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Bd. III, pag. 364).

Diphenacylmalonsäure (69), $\begin{matrix} C_6H_5COCH_2 \\ C_6H_5COCH_2 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$. Der Aethyläther entsteht neben β-Benzoylisobernsteinsäureäther, bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureäther. Die Säure krystallisirt in farblosen Prismen. Schmilzt bei 134° unter Abspaltung von Kohlensäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Wasser, schwer in Benzol und Ligroin. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Kalium- und Silbersalz sind krystallinisch.

Aethyläther bildet wasserhelle Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Schmilzt bei 118—119°. Siedet in kleinen Mengen unzersetzt.

Benzaldiacetessigsäureäthyläther (72), $C_6H_5CH\left(CH<\!\!\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ COCH_3 \end{matrix}\right)_2$, entsteht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetessigäther bei Gegenwart eines primären Amins, z. B. Methylamin. Weisse Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen.

Aethylidendibenzoylessigsäureäthyläther (73), $CH_3CH\left(CH<{CO_2C_2H_5 \atop COC_6H_5}\right)_2$, entsteht beim Stehen von Aldehydammoniak mit Benzoylacetessigäther und wenig Alkohol. Weisse, bei 82° schmelzende Krystalle.

Benzaldibenzoylessigsäure (74), $C_6H_5CH\left(CH<{COOH \atop COC_6H_5}\right)_2$. Die Aether entstehen durch Erhitzen von 3 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Diazoessigsäureäther:

$$3C_6H_5COH + 2CH(N_2)COOC_2H_5 = C_{29}H_{28}O_6 + 2N + H_2O.$$

Die Natriumsalze derselben liefern beim Lösen in Wasser die freie Säure. Schmale Prismen, welche bei 130° schmelzen. In Aether und heissem Alkohol leicht löslich.

Bariumsalz, krystallisirt in farblosen Nadeln. Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Methyläther, $C_6H_5CH\left(CH<{CO_2CH_3 \atop COC_6H_5}\right)_2$, krystallisirt in durchsichtigen, bei 113° schmelzenden Prismen. Natriumsalz aus dem Aether durch Einwirkung von Natriumäthylat dargestellt, bildet zarte Nadeln.

Aethyläther, $C_6H_5CH\left(CH<{CO_2C_2H_5 \atop COC_6H_5}\right)_2$. Bei 103° schmelzende Tafeln.

Natriumsalz, $C_{29}H_{26}O_6Na_2$, Nadeln. A. Weddige.

Knochen, Knorpel und Zähne.*) Die Knochen (1) des Menschen und der Wirbelthiere bilden das feste Gerüst, welches allen übrigen Organen des

*) 1) W. Kühne, Physiol. Chem. 1868, pag. 391; Hoppe-Seyler, Physiol. Chem., pag. 99, 623; Hermann, Handb. d. Physiol. V, 2, pag. 606; Neues Handwörterb. d. Chem. III, pag. 977. 2) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem., pag. 100; Virchow, Verhandl. d. phys. med. Ges. zu Würzburg II, pag. 152; Donders in Mulder, Physiol. Chem. II, pag. 614. 3) Herbert E. Smith, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 469. 4) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem., pag. 100; E. v. Bibra, Chem. Unters. üb. d. Knochen u. Zähne etc., Schweinfurth 1844; Fremy, Ann. d. chim. et d. phys. (3) 43, pag. 47; Compt. rend. 39, pag. 1052. 5) Cossa, Atti dei Lincei 3, pag. 25. 6) Plugge, Pflüger's Arch. 4, pag. 101. 7) Heintz, Pogg. Ann. 77, pag. 267. 8) Volkmann, Ber. d. Kön. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Cl. 25, pag. 275. 9) Zalesky in Hoppe-Seyler, Med.-chem. Unters., pag. 19. 10) Heintz, Pogg. Ann. 77, pag. 267. 11) Hoppe-Seyler, Phys. Chem., pag. 103. 12) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem., pag. 105 (wo aber die Zahlen für Ca und PO_4 in den Analysen von Zalesky unrichtig sind). 13) Aeby, Journ. f. prakt. Ch. (2) 5' pag. 308; 6, pag. 169; 9, pag. 469; 10, pag. 408; Ber. d. d. chem. Ges. 7, pag. 555. 14) Wibel, Ber. d. d. chem. Ges. 7, pag. 220; Journ. f. prakt. Chem. (2) 9, pag. 113. 15) Maly und Donath, Journ. f. prakt. Chem. (2) 7, pag. 413. 16) Roloff, Arch. f. wiss. Thierheilk. I, pag. 189; 5, pag. 152; Heitzmann in Maly, Jahresber. f. Thierchem. 1873, pag. 229; Forster, Zeitschr. f. Biol. 12, pag. 464; J. Lehmann in Maly, Jahresber. f. Thierchem. 1878, pag. 272; E. Voit, Zeitschr. f. Biol 16, pag. 55. 17) Weiske, Zeitschr. f. Biol. 7, pag. 179 u. 333; 10, pag. 410; Weiske u. Wildt, Zeitschr. f. Biol. 9, pag. 541; Heiss, Zeitschr. f. Biol. 12, pag. 151. 18) Siedamgrotzki u. Hofmeister, Arch. f. wiss. Thierheilk. 5, pag. 243. 19) C. Schmidt, Virchow's Arch. 38, pag. 1. 20) Papillon, Journ. de l'anat. et de la phys. par Robin. 7, pag. 152. 21) König, Zeitschr. f. Biol. 10, pag. 69. 22) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem., pag. 108. 23) s. z. B. noch: v. Recklinghausen, Virchow's Arch. 14, pag. 466; Wildt, Landwirthschaftl. Versuchsstat. 15, pag. 404; M. Schrodt, ebenda 19, pag. 349 (Analysen des Skeletes eines Hundes); E. Hiller, ebenda 31, pag. 319 (Analysen des Skeletes eines Vogels); von Fischknochen: H. Weiske, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, pag. 466; von fossilen Knochen: Scheurer-Kestner, Compt. rend. 70, pag. 1179; Höbel, in Kopp, Jahresber. 1862, pag. 549; F. Krocker, Centralbl. f. Agriculturch. 7, pag. 14. 24) Aeby, Journ. f. prakt. Chem. (2) 7, pag. 40. 25) Hoppe-Seyler, Virchow's Arch. 24, pag. 13. 26) Petersen u. Soxhlet, Journ. f. prakt. Chem. (2) 7, pag. 179. 27) V. Galippe, Compt. rend. soc. biolog. 1884, pag. 289; Maly, Jahresber. 1884, pag. 339.

Körpers zur Stütze und zum Schutze dient. Sie bestehen aus der eigentlichen Knochensubstanz und den accessorischen Geweben (Blutgefässe, Nerven etc.); erstere wird vön eigenthümlichen Zellen erzeugt, welche als sogen. Knochenkörperchen darin eingebettet bleiben. Man kann diese Zellen in ihrer eigenthümlichen Form und mit ihren zahllosen Fortsätzen isoliren, indem man dünne Knochenschliffe mit verdünnter Salzsäure auszieht, mit Wasser vollständig auswäscht und dann mit Wasser auskocht (2). Durch Pepsin in salzsaurer Lösung werden sie bis auf eine Spur eines in verdünnten Alkalien leicht löslichen Körpers verdaut, durch Trypsin in 1 proc. Sodalösung völlig gelöst, ebenso durch 10 proc. Kalilauge; sie enthalten also kein Keratin oder Elastin (3).

Die frische Knochenmasse ist weiss, getrocknet mit einem Stich ins Gelbliche; sie enthält Wasser, Fett, Collagen (Osseïn) und anorganische Salze. Letztere beiden Componenten bleiben in innigster Mischung zurück, wenn man Wasser und Fett durch Erwärmen und Behandlung mit Aether entfernt; sie bilden die eigentliche geformte Masse des Knochens. Legt man einen entfetteten Knochen in verdünnte Salzsäure, so löst sich die anorganische Substanz desselben allmählich auf, der Knochen wird durchscheinend, verliert seine Festigkeit und wird so biegsam, dass man in längere Stücke, z. B. Röhrenknochen, Knoten schürzen kann. Dieser Rückstand — der sogen. Knochenknorpel — besitzt noch ganz die Form des angewandten Knochens; er besteht aus Collagen und löst sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Leim auf. Da seine Lösung langsamer erfolgt, als die des Bindegewebscollagens, und da es in verdünnter Essigsäure weniger stark quillt, als letzteres, so hat man es als Osseïn von diesem unterschieden; die angeführten Abweichungen im Verhalten sind aber solcher Art, dass sie sich auch durch rein physikalische Verhältnisse, wie festere Structur etc., leicht erkennen lassen. Die Analyse des Knochenknorpels und des daraus erhaltenen Leimes ergab (4):

	v. Bibra		Mulder	Fremy
	Knochenknorpel	Knochenleim aus fossilen Knochen	Knochenleim	Knochenleim
C	50·13 %	50·40 %	50·40 %	50·0 %
H	7·07 %	7·11 %	6·64 %	6·5 %
N	18·45 %	18·15 %	18·34 %	17·5 %
O + S	24·35 %	24·34 %	24·64 %	26·0 %

Die Knochen von Säugern, Vögeln, Amphibien und Fischen geben den gleichen Leim; nur in den Knochen gewisser Wasservögel und den Gräten einiger Fische soll nach Fremy eine Substanz vorkommen, die zwar dieselbe Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften besitzt, als das Glutin. Embryonale Knochen geben keinen Leim.

Beim Erhitzen verkohlt die Knochensubstanz zunächst (Knochenkohle) und brennt sich bei genügendem Luftzutritt schliesslich ganz weiss unter Beibehaltung ihrer Form; der Rückstand, die Knochen- oder Beinasche, enthält die anorganischen Bestandtheile fast vollständig, nämlich Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und kleine Mengen Chlor und Fluor, während die Kohlensäure und das Wasser, welche in der trockenen Knochensubstanz enthalten sind, beim Weissbrennen entweichen. Neuerdings hat Cossa (5) auch Spuren von Cer, Lanthan und Didym in Knochen nachgewiesen; Eisen ist dagegen nach Plugge (6) nicht darin

vorhanden. Auch Chlor ist nach HEINTZ (7) im Knochen nicht enthalten; wo es gefunden wurde, war die untersuchte Masse nicht vollkommen von der sie durchtränkenden Flüssigkeit befreit worden.

Analysen von Knochen liegen in sehr grosser Anzahl vor (23), allein trotzdem ist es noch fraglich, ob auch die besten derselben uns die Zusammensetzung der reinen Knochensubstanz kennen lehren. Da nämlich alle Knochen von äusserst feinen accessorischen Geweben durchwachsen sind, welche von der eigentlichen Knochenmasse nicht vollständig getrennt werden können, lässt sich auch das gegenseitige Verhältniss von organischer und anorganischer Substanz im Knochen noch nicht mit aller Schärfe bestimmen.

Frische Knochen gesunder, erwachsener Männer bestehen nach VOLKMANN (8) im Mittel aus 50·00 % Wasser, 15·75 % Fett, 12·40 % Osseïn und 21·85 % Knochenerde. Der Wassergehalt schwankt beträchtlich: die schwammigen Knochen sind wasserreicher als die compacten, und anscheinend sind auch die Knochen fetter Individuen wasserärmer als diejenigen magerer. Der Fettgehalt schwankt noch stärker: als Minimum fand VOLKMANN in der trocknen Speiche eines äusserst abgezehrten Mannes 0·1 % Fett, als Maximum 67·9 % in der Schienbeinapophyse eines kräftigen Mannes. Das Verhältniss der Knochenerde zum Osseïn ist dagegen viel beständiger; als Minimum fand VOLKMANN dasselbe zu 0·79 in der Oberarmapophyse eines 4jährigen Mädchens, als Maximum zu 2·25 in der Speichendiaphyse eines 50-jährigen Individuums. ZALESKY (9) fand in den Knochen vom Menschen 34·56 % organische Substanz, vom Rinde: 32·02 %; vom Meerschweinchen: 34·70 %; von *Testudo graeca:* 36·95 %; HEINTZ (10) hatte dagegen gefunden: beim Menschen 30·47—31·12 %; beim Rinde: 30·58 %; beim Hammel: 26·54 %. Zu ähnlichen Werthen haben auch die Untersuchungen anderer Forscher geführt. Wenn man nun auch einen Theil dieser Unterschiede aus dem Umstande ableiten muss, dass es gegenwärtig noch nicht möglich ist, die eigentliche Knochenmasse von allen Beimengungen zu befreien, die Analysen daher stets mit mehr oder minder unreinem Material ausgeführt werden müssen, so sind doch die Grenzen, innerhalb welcher sich die Einzelwerthe bewegen, so weit, dass an ein constantes Verhältniss zwischen organischer und unorganischer Substanz nicht zu denken ist. Doch soll nicht verschwiegen werden, dass einzelne Forscher in verschiedenen Versuchen wieder sehr unter einander übereinstimmende Resultate erhalten haben; so z. B. fand FREMY (11) in der compacten Substanz des Femur von

einem weiblichen Foetus . . .	37·0 %	organische Substanz
einem lebend geborenen Mädchen	35·2 %	„ „
einer Frau von 22 Jahren . . .	35·4 %	„ „
„ „ „ 80 „	35·4 %	„ „
„ „ „ 81 „	35·5 %	„ „
„ „ „ 88 „	35·7 %	„ „
„ „ „ 97 „	35·1 %	„ „

Hiernach würde auch das Alter keinen merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen ausüben; in anderen Fällen wurden aber die Knochen von Kindern und ganz alten Leuten ärmer an Knochenerde gefunden, als diejenigen von Personen mittleren Alters.

Als Beispiele für die Zusammensetzung der Knochenasche mögen folgende Analysen dienen (12):

	Mensch (Heintz)	Mensch	6jähr. Kind, Femur (Recklinghausen)		Mensch (Zalesky)	Hammel (Heintz)	Ochs	Ochs (Zalesky)	Meerschwein	*Testudo graeca*
			Corticalsch.	Epiphyse						
Ca	38·59	38·56	37·98	37·97	37·73	38·52	38·52	38·49	38·59	37·51
PO_4	53·75	53·87	54·86	56·73	51·82	53·29	52·98	53·37	54·03	53·23
CO_3	5·44	5·51	6·88	4·97	7·81	5·65	6·04	8·45	—	7·19
Fl	1·74	1·58	—	—	0·23	1·97	1·89	0·30	—	0·20
Mg	0·48	0·48	0·28	0·33	0·29	0·58	0·57	0·28	0·29	0·37
Cl	—	—	—	—	0·18	—	—	0·20	0·13	—

Die Frage, in welcher Art und Weise die in vorstehender Tabelle aufgeführten Bestandtheile der Knochenasche mit einander verbunden sind, ist noch nicht als endgiltig entschieden zu betrachten. Gewöhnlich pflegt man anzunehmen, dass das Fluor mit Calcium und Calciumorthophosphat zu einer apatitähnlichen Verbindung zusammengetreten sei, welche mit Calciumcarbonat nur sehr innig gemengt wäre; andererseits hat man dagegen die Behauptung aufgestellt, dass das Carbonat mit dem Phosphat chemisch verbunden sei. Nach Aeby (13) ist in der Knochenerde die Verbindung: ($6Ca_3P_2O_8 + 2H_2O + 2CaO + CO_2 + 3$ aq.) enthalten, welche sich nach demselben durch ihr Verhalten gegen gelöste Fluorverbindungen und doppeltkohlensaures Eisenoxydul ganz wesentlich von dem Orthophosphat, $Ca_3P_2O_8$, welches den Zahnschmelz bildet, unterscheidet. Mit ersteren zersetzt sich diese Verbindung unter Bildung von Fluorcalcium, infolge dessen Pfahlbauknochen bis 4§ $CaFl_2$ enthalten; mit dem Ferrocarbonat dagegen setzt sie sich nicht um, während der Zahnschmelz sich gerade umgekehrt verhält, durch die Fluoride nicht verändert, durch das Ferrobicarbonat aber unter Bildung von blauschwarzem Vivianit (Ferrophosphat) angegriffen wird. Erhitzt man fossiles Elfenbein, welches keine Spur organischer Substanz mehr enthält, so verliert dasselbe schon unter der Glühhitze Wasser und Kohlensäure, welche letztere vor dem Rückstande bei Behandlung mit kohlensaurem Ammon nicht wieder aufgenommen wird; beim Glühen entlässt aber der Rückstand noch mehr Kohlensäure, welche demselben durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon wieder zugeführt werden kann. Unterhalb der Glühhitze wird demnach kein Kalk frei, wohl aber beim Glühen, da sich dann der dem Phosphatocarbonat nur beigemischte kohlensaure Kalk zersetzt. Uebrigens hat Wibel (14) nachgewiesen, dass auch beim Glühen eines Gemenges von gefälltem Orthophosphat mit Kreide ein Rückstand bleibt, welcher beim Behandeln mit kohlensaurem Ammon nicht wieder ebensoviel Kohlensäure aufnimmt, als entwichen war; aus diesen Versuchen lässt sich aber desshalb kein Beweis gegen die Ansicht von Aeby herleiten, weil nach letzterem gerade die beim Glühen der Knochenerde entweichende Kohlensäure restituirbar ist, und nur die bei Temperaturen unter der Glühhitze bis 450° entweichende nicht.

Oben wurde die Knochenmasse als ein Gemenge von Collagen (Ossein) und Kalksalzen bezeichnet, man hat aber auch die Ansicht ausgesprochen, dass sie eine Verbindung beider sei und sich dabei namentlich auf die grosse Constanz des gegenseitigen Verhältnisses beider Componenten berufen. Indessen ist diese nicht so gross, als man bei einer chemischen Verbindung erwarten könnte und müsste; auch zeigen andere Organe ebenfalls sehr constante Zusammensetzung, ohne dass man dieselben desshalb als chemische Individuen auffasste. Eine weitere Stütze für die erwähnte Ansicht glaubte man in der Fäulnissunfähigkeit der Knochen zu finden, doch fault nach Maly und Donath (15)

nur der compacte Knochen nicht, wohl aber Knochenpulver in geringem Grade bei Blutwärme. Endlich sei noch des Umstandes gedacht, den man auch für jene Ansicht zu verwerthen gesucht hat, dass nämlich ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, der in einer leimhaltenden Flüssigkeit erzeugt wird, stets von diesem mit niederreisst; MALY und DONATH haben aber gezeigt, dass diese Niederschläge keine constante Zusammensetzung besitzen, auch niemals aller Leim mit gefällt wird, sowie auch, dass andere gelatinöse Niederschläge (Thonerdehydrat etc.) ebenfalls Leim und andere colloïde Substanzen (Gummi, Salepschleim etc.) mit niederreissen, während pulverige Niederschläge ($CaCO_3$) dies nicht thun.

Sehr viele Untersuchungen sind auch angestellt worden, um zu erfahren, ob die Zusammensetzung der Knochen durch die Nahrung beeinflusst werde oder nicht. Veranlassung zu denselben gaben besonders gewisse Knochenkrankheiten, wie Rhachitis und Osteomalacie, bei denen das Verhältniss der organischen zu den anorganischen Knochenbestandtheilen zu Ungunsten der letzteren wesentlich verändert ist. Die von verschiedenen Forschern erzielten Resultate zeigen im Ganzen wenig Uebereinstimmung; die einen fanden, dass Thiere durch längere Zeit hindurch fortgesetzte Fütterung mit kalkarmem Futter mit oder ohne gleichzeitige Verabreichung von Milchsäure deutlich rhachitisch werden (CHOSSAT, ROLOFF, HEITZMANN, FORSTER, J. LEHMANN, E. VOIT (16)], die anderen dagegen nicht [WEISKE, WEISKE und WILDT, HEISS (17)], oder nur bei Milchsäurefütterung [SIEDAMGROTZKY und HOFMEISTER (18)]. Jedenfalls ist es nicht gleichgültig, ob man zu diesen Versuchen wachsende oder schon ausgewachsene Thiere verwendet. Den Zusatz von Milchsäure zum Futter hat man namentlich im Hinblick auf eine Beobachtung von C. SCHMIDT (19) gemacht, welcher im Inhalte von Cysten, in welche sich der malacische Knochen verwandelt hatte, Milchsäure gefunden hatte. Eine höchst merkwürdige Wirkung auf das Knochenwachsthum, nämlich das Auftreten von compacter an Stelle von spongiöser Knochensubstanz, üben minimale Mengen von Phosphor (0·00015—0·00039 Grm. pro die) aus (WEGNER, KASSOWITZ) und ebenso von Arsen (GIES). An Magnesia oder Strontian reiches Futter soll nach PAPILLON (20) eine theilweise Vertretung des Kalkes durch diese Basen bewirken können; KÖNIG (21) fand indessen nur den Strontian wirksam, WEISKE (17) dagegen auch diesen nicht.

Da die compacten Knochen nicht faulen, so bleiben dieselben bei der Verwesung der Cadaver zuletzt allein übrig, und finden sich häufig im fossilen Zustande. In vielen Knochen aus der Diluvialperiode ist die organische Substanz noch so vollständig erhalten, dass man Leim aus ihnen darstellen kann, der mit dem gewöhnlichen völlig identisch ist; dagegen finden sich auch solche, welche keine Spur organischer Substanz mehr enthalten, und in denen auch das Kalkphosphatcarbonat ganz oder theilweise in Eisenphosphat umgewandelt ist (22). Die Ursachen dieser Veränderungen sind in den jeweiligen Bodenverhältnissen gegeben, die Veränderungen selbst daher nicht überall gleich und somit nicht geeignet, Aufschlüsse über das Alter der Knochen zu liefern.

Den Knochen ganz ähnlich zusammengesetzt sind die Zähne. Der Kern derselben, welcher an Masse die anderen Theile wohl stets übertrifft, ist das Zahnbein (Elfenbein, Dentine), welches dieselbe chemische Zusammensetzung wie die möglichst gereinigte Knochensubstanz besitzt, aber anstatt der Knochenkörperchen die sogen. Zahnröhrchen enthält. Innerhalb der Alveolen ist dasselbe vom Zahncement umgeben, welcher dieselbe mikroskopische Structur zeigt, wie

Knochen ohne Markräume. Als dritter Bestandtheil ist der Zahnschmelz zu nennen, welcher aber ein Epithelialgebilde ist und in seiner Zusammensetzung wesentlich von der Knochensubstanz abweicht. AEBY (24) fand bei der Analyse eines Rinderzahnes folgende Werthe:

Bestandtheile:	im Schmelz:	im Zahnbein:
Organische Substanz	3·60 %	27·70 %
$3Ca_3P_2O_8$	93·35 %	91·32 %
CaO	0·86 %	5·27 %
$CaCO_3$	4·80 %	1·61 %
$MgCO_3$	0·78 %	0·75 %
Fe_2O_3	0·09 %	0·10 %
$CaSO_4$	0·12 %	0·09 %
	100·00 %	99·14 %

Der Schmelz enthält demnach fast nur Calciumorthophosphat und sehr wenig organische Substanz, welche zudem vom Collagen verschieden ist, da sie beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefert. Eine Anzahl Schmelzanalysen sind von HOPPE-SEYLER (25) veröffentlicht worden; Fluor fand derselbe nur in Spuren:

Bestandtheile	Neugeborenes Kind II.	Schwein unausgebildeter Schmelz	Schwein ausgebildeter Schmelz	Hund	Pferd	Elephant fossil
$3(Ca_3P_2O_8) + CaCO_3$	82·40 %	89·09 %	94·30 %	93·91 %	93·40 %	91·03 %
$CaCl_2$	0·23 %	0·46 %	0·62 %	0·80 %	0·66 %	0·44 %
$MgHPO_4$	2·37 %	2·22 %	2·73 %	6·81 %	1·68 %	2·75 %
Lösliche Salze	0·35 %	0·24 %	0·15 %		4·74 %	—
Organische Stoffe	15·59 %	9·71 %	2·06 %			4·54 %
	100·94 %	101·72 %	99·86 %	101·52 %	100·48 %	98·76 %

Der Schmelz besitzt die Härte des Apatits; enthält im frischen Zustande nur Spuren von Wasser. Ueber das specifische Gewicht der Zähne im gesunden und kranken Zustande liegen Bestimmungen von V. GALIPPE (27) vor.

Dieselbe Funktion wie die Knochen haben die Knorpel, welche aber in chemischer Hinsicht wesentlich von ersteren abweichen. Je nach der Structur unterscheidet man hyaline (oder wahre), lamellöse, fasrige und netzförmige Knorpel, von denen die letzteren elastische Fasern oder Bindegewebsfibrillen enthalten. Die später in Knochen übergehenden Knorpel von Embryonen und jungen Wirbelthieren sind hyaline Knorpel. In chemischer Hinsicht unterscheiden sich dieselben von den Knochen hauptsächlich dadurch, dass sie beim Kochen mit Wasser nicht eine Glutin-, sondern eine Chondrinlösung (s. u. Eiweisskörper) geben, und dass sie bedeutend ärmer an Mineralsubstanzen sind. So fand v. BIBRA (4) in den Rippenknorpeln von Kindern: 2·24—3·0 % Asche, von Erwachsenen: 3·92—7·29 %; der Wassergehalt frischer Knorpel wird zwischen 54 bis 70 % schwankend angegeben, der Fettgehalt zu 2—5 %. In der Asche finden sich nach v. BIBRA sehr grosse Mengen schwefelsaurer Salze, bei Kindern 48·7 bis 50·7 % schwefelsaurer Kalk, bei Erwachsenen 79·0—92·4 %; namentlich stammt diese Schwefelsäure von schwefelhaltigen organischen Substanzen her und wird erst bei der Veraschung gebildet. Kali ist im Knorpel höchstens in Spuren vorhanden, Natron dagegen in ziemlicher Menge. Bemerkt werden möge noch, dass bei der Verknöcherung (Ossification) der Knorpel nicht eine Umwandlung des

Knorpelgewebes im Knochengewebe stattfindet, sondern dass ersteres zunächst völlig entfernt und dann durch letzteres ersetzt wird.

Frischer Knorpel vom Haifisch *(Scymnus borealis)* ist von PETERSEN und SOXHLET (26) analysirt worden. Die Knorpel waren mit dem Messer schneidbar, in dünnen Schichten fast durchsichtig, und bedeckten sich beim Trocknen mit Krystallwürfeln. 100 Thle. frischer Knorpel gaben 25·8 Thle. Trockensubstanz mit 68·89 § Asche, welche 94·24 § NaCl, 0·79 § Na_2O, 1·64 § K_2O, 0.40 § CaO, 0·05 § MgO, 0·27 § Fe_2O_3, 1·02 § P_2O_5 und 1·88 § SO_3 enthielt. Die organische Substanz des Knorpels enthielt 15·4 § N. E. DRECHSEL.

Kobalt,*) Co = 58·6, wurde zuerst im Jahre 1735 von dem schwedischen Chemiker G. BRANDT (1) als ein eigenthümliches Metall erkannt und, wenn auch noch in unreinem Zustande, dargestellt. Die Verwendbarkeit von Kobalterzen zur

*) 1) Act. Upsal. 1735, pag. 33. 2) Journ. f. prakt. Chem. 1877, pag. 89; Jahresb. 1877, pag. 1290. 3) COSSA, Jahresb. 1878, pag. 1225. 4) SANDBERGER, Jahresber. 1878, pag. 1281. 5) WAGNER's Jahresb. 1882, pag. 218 u. 226. 6) Ber. 17, pag. 622. 7) HERMBSTÄDT, SCHWEIGG. Journ. f. Chem. 31, pag. 105. 8) PATERA, Journ. f. pr. Chem. 67, pag. 14. 9) POGG. Ann. 6, pag. 227. 10) Ebend. 18, pag. 164. 11) Ann. Chim. Phys. 9, pag. 267. 12) STROMEYER, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 218. 13) W. MÜLLER, POGG. Ann. 136, pag. 51. 14) PELIGOT, Compt. rend. 19, pag. 670. 15) DEVILLE, DINGLER's polyt. Journ. 140, pag. 428. 16) Jahresber. 1873, pag. 131. 17) POGG. Ann. 78, pag. 93. 18) BÖTTCHER, Jahresber. 1874, pag. 295. 19) FLEITMANN, Ber. 12, pag. 454. 20) NICKLÈS, Compt. rend. 38, pag. 284. 21) Arch. phys. nat. 1, pag. 373. 22) Journ. Chem. Soc. 1, pag. 51; Ann. Chem. Pharm. 126, pag. 322. 23) Ann. Chem. Pharm. 232, pag. 324. 24) FLEITMANN, BIEDERMANN's Chem. techn. Jahrb. 1884—85. 25) WIGGIN, WAGNER's Jahresber. 1881, pag. 69. 26) WAGNER's Jahresber. 1883, pag. 149. 27) KRUPP, BEINSDORF, Engl. Pat. 1464. 28) BÖTTCHER, WAGNER's Jahresber. 1876, pag. 219. 29) GAIFFE, Compt. rend. 87, pag. 100. 30) BEETZ, POGG. Ann. 61, pag. 473. 31) SCHWARZENBERG, Ann. Chem. Pharm. 97, pag. 211. 32) WINKELBLECH, Ann. Chem. Pharm. 13, pag. 148 u. 253. 33) FREMY, Ann. Chem. Pharm. 80, pag. 277; 83, pag. 227 u. 289. 34) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 119. 35) MILLS, Phil. Mag. 35, pag. 257. 36) WAGNER's Jahresber. 1875, pag. 609; siehe auch A. W. HOFMANN, Ber. 12, pag. 1119. 37) GEUTHER, Ann. Chem. Pharm. 128, pag. 157. 38) GENTH u. GIBBS, SILL. Amer. Journ. 23, pag. 257. 39) v. PEBAL, Ann. Chem. Pharm. 100, pag. 257. 40) Ann. Chem. Pharm. 101, pag. 266. 41) ARFVEDSON, POGG. Ann. 1, pag. 64. 42) SETTERBERG, POGG. Ann. 7, pag. 40. 43) HJORTDAHL, Jahresber. 1867, pag. 290. 44) SÉNARMONT, Ann. Chim. Phys. (3) 30, pag. 137. 45) LITTLE, Ann. Chem. Pharm. 112, pag. 211. 46) H. ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 331. 47) BERSCH, Wien. Acad. Ber. 56, pag. 724. 48) HEFFTER, POGG. Ann. 86, pag. 418. 49) Jahresber. 1851, pag. 359. 50) H. ROSE, POGG. Ann. 88, pag. 299. 51) KLEIN, Jahresber. 1881, pag. 289. 52) A. POTILITZIN, Ber. 17, pag. 276. 53) WINKLER, Journ. f. pr. Chem. 91, pag. 209. 54) TICHBORNE, Jahresber. 1872, pag. 27 u. 28. 55) Journ. f. pr. Chem. (2) 5, pag. 274. 56) DITTE, Jahresber. 1881, pag. 155. 57) J. HABERMANN, Wien. Monatsh. 5, pag. 442. 58) HAUTZ, Ann. Chem. Pharm. 66, pag. 284. 59) J. M. MERRICK, Jahresber. 1876, pag. 251. 60) LIPPMANN u. VORTMANN, Ber. 1878, pag. 1069; Jahresber. 1879, pag. 179. 61) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 244. 62) C. RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 155. 63) Ber. 19, pag. 897. 64) WÄCHTER, Ann. Chem. Pharm. 52, pag. 231. 65) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 71. 66) Jahresber. 1877, pag. 267. 67) Journ. f. pr. Chem. 100, pag. 89. 68) Ber. 1, pag. 70. 69) SETTERBERG, POGG. Ann. 19, pag. 55. 70) H. ROSE (WEBER), POGG. Ann. 84, pag. 547. 71) BEETZ, POGG. Ann. 61, pag. 500. 72) Jahresber. 1851, pag. 310; 1852, pag. 325. 73) REITLER, Jahresber. 1858, pag. 202. 74) DEBRAY, Jahresber. 1860, pag. 72. 75) Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 357. 76) DEBRAY, Jahresber. 1864, pag. 130. 77) MADDRELL, Ann. Chem. Pharm. 61, pag. 53. 78) ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 40. 79) ROSE, POGG. Ann. 12, pag. 77. 80) G. C. NYE, Ber. 12, pag. 1398. 81) LANGE, Journ. f. pr. Chem. 82, pag. 129. 82) Journ. f. pr. Chem. 103, pag. 114. 83) Ann. Chem. Pharm. 95, pag. 193. 84) Jahresber. 1866, pag. 244. 85) J. VORTMANN, Ber. 15, pag. 1888

Herstellung blauer Glasflüsse muss indess schon im klassischen Alterthum bekannt gewesen sein, wenigstens wurde in antiken Glasflüssen römischen, griechischen und auch ägyptischen Ursprungs Kobalt aufgefunden, wenn auch bei den meisten Erzeugnissen jener Zeit die blaue Farbe auf einem Zusatz von Kupferoxyd beruht. Die Herstellung der »Smalte« aus Kobalterzen (in Sachsen und Kurhessen) datirt aus dem 16. Jahrhundert und der Name »Kobalt« reicht ein weiteres Jahrhundert zurück. Er ist wohl herzuleiten von »Kobold«, mit welcher Benennung man in jener mittelalterlichen Zeit alle Mineralien bedacht zu haben scheint, aus welchen trotz ihres vielversprechenden Aeussern sich kein nutzbares Metall gewinnen lassen wollte; ähnlichen Ursprungs ist auch der Name Nickel.

Das Kobalt kommt in der Natur ziemlich spärlich vor. Gediegen ist es bis jetzt nur kosmischen Ursprungs aufgefunden in geringen Mengen (bis zu 1 %) in Eisenmeteoriten (neben Nickel); auf spectralanalytischem Wege wurde es in der Sonnnenphotosphäre nachgewiesen. Im Mineralreich findet es sich hauptsächlich in Verbindung mit Arsen als Speiskobalt oder mit Arsen und Schwefel als Kobaltglanz, den beiden wichtigsten Kobalterzen.

Speiskobalt, Smaltin, $CoAs_2$, Kobalt theilweise durch Eisen oder Nickel vertreten, enthält bis zu 24 % Kobalt, findet sich in Krystallen des regulären Systems, in traubigen, nieren- und moosförmigen Gestalten und derb-körnigen

86) ATHANASESCO, Ber. 19, pag. 660. 87) VOHL, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 57. 88) FISCHER, POGG. Ann. 74, pag. 115; ferner STROMEYER, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 218; ERDMANN, Journ. f. pr. Chem. 97, pag. 385; BRAUN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7 (1868), pag. 313. 89) Ann. chim. phys. 28 (1799), pag. 95. 90) THÉNARD, Ann. chim. phys. 42, pag. 211. 91) GMELIN, SCHWEIGG. Journ. 36, pag. 236; PFAFF, ebenda 35, pag. 486. 92) Compt. rend. 32, pag. 509 u. 808; Ann. chim. phys. 34, pag. 90. 93) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, pag. 289. 94) POGG. Ann. 20, pag. 147. 95) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 245. 96) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 155. 97) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 257. 98) G. VORTMANN, Ber. 15, pag. 1890; 10, pag. 1451. 99) F. ROSE, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871. 100) ERDMANN, Journ. f. pr. Chem. 97, pag. 405. 101) GIBBS, Proced. of the Americ. Acad. of arts and scienc. 10 (1875), pag. 1; 11 (1876), pag. 1. 102) GIBBS, Jahresber. 1881, pag. 283. 103) Journ. f. pr. Chem. (2) 23, pag. 252. 104) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 18, pag. 209. 105) BRAUN, Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen, Göttingen 1862. 106) GIBBS u. GENTH, Research. on the ammonia-cobalt bases; Smithsoniam contrib. to knowledge, Washington 1856. 107) MILLS, Phil. Mag. (4) 35, pag. 245. 108) GEUTHER, Lehrb. d. Chem., pag. 442. 109) VORTMANN, Wien. Monatsh. 6, pag. 411. 110) CARSTANJEN, Dissert. de connubiis quibusd. novis ammonia-cobalticis, Berlin 1861. 111) Compt. rend. 91, pag. 933; 93, pag. 342. 112) SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 123, pag. 1; 121, pag. 124. 113) KROK, Act. Univ., Lund 1870. 114) KÜNZEL, Journ. f. pr. Chem. 72, pag. 209. 115) GEUTHER, Ann. Chem. Pharm. 128, pag. 158. 116) GENTH, Ann. Chem. Pharm. 80, pag. 275. 117) CLAUDET, Phil. Mag. (4) 2, pag. 253. 118) TERREIL, Compt. rend. 62, pag. 139. 119) BRAUN, Ann. Chem. Pharm. 138, pag. 109; 142, pag. 50. 120) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 49. 121) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 23, pag. 227. 122) POGG. Ann. 58, pag. 296. 123) GIBBS, Ber. 3, pag. 42. 124) GIBBS, Ber. 6, pag. 830. 125) ROGOJSKI, Ann. chim. phys. 41, pag. 445; Journ. f. pr. Chem. 56, pag. 491. 126) WING, SILL. Amer. Journ. 49, pag. 363. 127) SADTLER, SILL. Amer. Journ. 49, pag. 198. 128) G. VORTMANN, Wien. Monatsh. f. Chem. 6, pag. 404. 129) MAQUENNE, Compt. rend. 96, pag. 344. 130) Ber. 12, pag. 297. 131) Ann. Chem. Pharm. 199, pag. 1. 132) Ann. Chem. Pharm. 65, pag. 244; 87, pag. 128. 133) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 49. 134) GENTELE, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 137. 135) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 409. 136) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 35, pag. 417. 137) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 262.

Massen vor, besitzt zinnweisse Farbe, häufig grau oder bunt angelaufen und schmilzt vor dem Löthrohr unter Verbreitung des charakteristischen Arsenrauches zu einer magnetischen Kugel. Der Speiskobalt findet sich mit verschiedenen anderen Erzen bes. auf Kalkspath und Quarzgängen in Hessen (Riechelsdorf), Sachsen (Annaberg, Schneeberg), Böhmen (Michelsdorf), Schweden (Tunaberg), Norwegen (Skutterud), Atacama etc. Eine Varietät führt den Namen Hartkobaltkies oder Tesseralkies.

Kobaltglanz, Glanzkobalt, Kobaltin, $CoAs_2$, CoS_2, öfters mit Eisen, seltener mit Nickel, enthält 30—35% Kobalt, findet sich in gleichen Formen wie der vorige, ist röthlich-silberweiss, oft grau oder bunt angelaufen, metallisch glänzend und zeigt in seinem Verhalten mit dem Speiskobalt grösste Aehnlichkeit. Bekannt ist der von Schweden (Tunaberg), Norwegen (Skutterud), von Siegen (Philippshoffnung) und von Orowicza im Banat.

Mehr oder minder selten vorkommende Kobaltmineralien sind: Kobaltkies (Kobaltnickelkies), ein Gemenge von Kobalt-, Nickel- und Eisen-Sulfureten (Schweden, Nord-Amerika); Kobaltarsenkies (Glaukodot), ein Gemenge von Kobalt- und Eisensulfureten und Arseniden (Chile); Kobaltblüthe, (Erythrin), wasserhaltiges, arsensaures Kobaltoxydul (Hessen, Sachsen); Kobaltvitriol (Bieberit), wasserhaltiges, schwefelsaures Kobaltoxydul; Kobaltspath (Sphärokobaltit) (2), kohlensaures Kobaltoxydul, bildet kleine, kugelige Massen (Sphäroïde) von sammtschwarzer, innen rother Farbe; Jeypoorit, von Jeypoor (Indien), eine Varietät von Schwefelkobalt; die verschiedenen Varietäten von Erdkobalt, als schwarzer Erdkobalt (Asbolan), ein wasserhaltiges Gemenge von Kobaltoxydul mit Manganhyperoxyd, gelber und brauner Erdkobalt (Kobaltocher), ein wasserhaltiges Gemenge von arsensaurem Kobalt- und Eisenoxyd mit Kalk. Diese sauerstoffhaltigen Kobaltmineralien sind wohl zum Theil chemische Umwandlungsprodukte von Speis- und Glanzkobalt und finden sich nur in geringen Mengen als deren Begleiter, oft als Anflug oder Ueberzug. Nachgewiesen wurde Kobalt ausserdem in italienischem Alaun (3), in Hornblende, im Pargasit und in vesuvischem Eisenglanz (4) etc.

In allen seinen Erzen ist das Kobalt vielfach durch die verwandten Metalle Nickel oder Eisen vertreten, wie andererseits oft Eisen- und auch Manganerze (Braunstein), die Nickelerze stets — wenn auch oft nur spurweise — Kobalt enthalten. Die Kobaltmineralien kommen zumeist vergesellschaftet mit Nickel-, Wismuth-, Blei-, auch Silbererzen vor auf Gängen der verschiedenen krystallinischen Urgebirgsarten, seltener in Nestern und in jüngeren, sedimentären Schichten. Ueber die Menge möge als Anhaltspunkt dienen, dass im Jahre 1881 in Deutschland 32·8 Tonnen, in Oesterreich 40 Tonnen (incl. Nickelerze), im Jahre 1880 in Schweden 328 Tonnen Kobalterze producirt wurden (5).

Zaffer, Safflor, Kobaltsafflor, vermuthlich von Saphir abgeleitet (Kopp), nennt man Kobalterze, die durch Rösten unter Zusatz von Kohle (in sächsischen und böhmischen Smaltefabriken) vom grössten Theil ihres Gehaltes an Schwefel und Arsen befreit sind. Diese Produkte dienen zur Darstellung von Kobaltfarben, auch von metallischem Kobalt; sie enthalten das Kobalt als Oxydul und Oxyd, als arsenig- und arsensaures Salz, ausserdem Nickeloxydul, Oxyde von Eisen, Mangan, Wismuth etc. nebst Gangarten.

Die technische Gewinnung von Kobalt ist gewöhnlich verbunden mit der von Nickel, in Folge des gemeinschaftlichen Vorkommens ihrer Erze. Die Kobalterze enthalten alle Arsen oder Schwefel, Eisen und Nickel, schwarzer Erdkobalt

auch Mangan, daneben noch oft mehr oder minder bedeutende Beimengungen von Kupfer-, Wismuth-, auch Blei- und Silbererzen, die mechanisch nicht getrennt werden können und deren Scheidung auf chemischem Wege zum Mindesten eine ziemlich mühsame und umständliche Operation ist, weniger veranlasst durch die beigemengten Schwermetalle als durch die Schwierigkeit, welche hauptsächlich die Trennung von dem in seinen Eigenschaften so ähnlichen Nickel verursacht. Die vollständige Entfernung von Arsen bietet weit geringere Schwierigkeiten, auch die von Eisen, falls solches nicht als Schwefeleisen vorhanden. Abgesehen von der Flüchtigkeit des Arsens und Schwefels als Sauerstoffverbindungen beim Röstprocess und der Fällbarkeit der Schwermetalle in saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, lassen sich wenig allgemein leitende Gesichtspunkte angeben für die Verarbeitung der Erze. Je nach deren Reinheit und sonstigen Verhältnissen ist dieselbe verschieden und kann auf nassem oder auf trocknem Wege vor sich gehen. Gewöhnlich kommt eine Combination beider zur Anwendung, denn die Kobalterze sind meist nicht gerade reich an diesem Metall, dagegen reich an Eisen, was eine Verarbeitung auf nassem Wege technisch unvortheilhaft erscheinen lässt. Solche ärmere und unreine Erze werden auf eine sogenannte »Speise« (»Stein«) verschmolzen, und die Produkte durch Concentration angereichert, z. B. nach MANHÈS (6) durch Verblasen des Rohsteins in einem Bessemerconverter bis fast zum Verschwinden des Eisens. Eine Verschlackung des Eisens wird vortheilhaft erreicht durch Schmelzen mit Schwerspath (2 Thln.) und Quarzsand (1 Thl.); schon in schwacher Rothgluth bildet sich Barium-Eisensilicat.

Zaffer, sowie die Rückstände der zur Arsenikgewinnung auf den Gifthütten benützten kobalthaltigen Erze bieten zum Theil ein geeignet vorbereitetes Material.

In neuerer Zeit hat die technische Gewinnung von Kobalt und seiner Verbindungen vielfach Verbesserungen erfahren. Die Methoden werden indess von den Fabrikanten meist geheim gehalten und gelangen erst dann zur allgemeinen Kenntniss, wenn sie bereits durch vortheilhaftere ersetzt sind. Zumeist handelt es sich in erster Phase der Verarbeitung um Entfernung von Arsen, Schwefel, der Schwermetalle und Eisen, letzteres oft in Verbindung mit Arsen. Hierauf folgt dann die Trennung des Kobalts von Nickel, event. auch Eisen und Mangan, wie dies an einigen Methoden kurz erörtert werden soll.

Abscheidung von Arsen, Schwermetallen und Eisen. Zur Entfernung des Arsens wurde vorgeschlagen, das fein gepulverte, gangfreie Kobalterz mit Salpeter (3 Thln.) zu schmelzen und das gebildete arsensaure Alkali mit Wasser zu entziehen (7) oder das Erz zuerst unter Zugabe von Kohle zu rösten, das Röstgut mit Salpeter unter Zusatz von calcinirter Soda zu schmelzen und nun das arsensaure Alkali mit Wasser auszulaugen (8). Der in Wasser unlösliche, fast arsenfreie Rückstand wird in Königswasser oder Salzsäure und Schwefelsäure gelöst und der letzte Rest Arsen, sowie die Schwermetalle mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Nach WÖHLER (9) mischt man das ungeröstete, von Gangart freie, fein gemahlene Kobalterz mit Schwefel (3 Thln.) und kohlensaurem Kali (3 Thln.), erhitzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zur Beendigung der Gasentwicklung, indess nicht so stark, dass auch das sich bildende Schwefelkobalt zum Schmelzen kommt. Die Metalle gehen bei diesem Process in Schwefelmetalle über und das Schwefelarsen verbindet sich mit Schwefelalkali zu einem in Wasser leicht löslichen Sulfarseniat. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. In Lösung geht Schwefelalkali, schwefelsaures Alkali und sulfarsensaures Alkali; die Metalle bleiben als Schwefelmetalle zurück, werden indess zweckmässig nochmals in gleicher Weise behandelt zur vollständigeren Abscheidung des Arsens. Letzteres kann auch mit Eisen zusammen abgeschieden werden (s. unten). Die Entfernung der Schwermetalle erfolgt mittelst Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wie oben angegeben.

Nach einer Methode, die von LIEBIG (10) herrührt, wird das gut geröstete, fein gemahlene Erz in kleinen Portionen in einem hessischen Tiegel in geschmolzenes, saures schwefelsaures Kali (3 Thle.) eingetragen, erhitzt bis die zunächst teigartig gewordene Masse wieder in ruhigen Fluss gekommen ist und keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen, worauf besonders zu achten ist. Die noch flüssige Masse wird mittelst eiserner Löffel herausgenommen und mit kochendem Wasser extrahirt. Arsen und Eisen bleiben vollständig als arsensaures Eisenoxyd zurück, falls die Schwefelsäure völlig verdampft worden und der Eisengehalt nicht zu gering war, was dadurch verhindert werden kann, dass man gleich der Masse vor dem Schmelzen etwas Eisenvitriol zusetzt. Ueberschüssiges Eisen bleibt als basisch schwefelsaures Eisenoxyd oder als Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali ungelöst zurück, ebenso Nickel, und zwar theils als arsensaures, theils als basisch schwefelsaures Oxydulsalz. Durch Behandeln des wässrigen Auszuges mit Schwefelwasserstoff werden die Beimengungen von Kupfer, Wismuth etc. abgeschieden.

Eine weitere, für geröstete und ungeröstete Kobalterze in Betracht kommende Methode besteht darin, die Erze mit Salpeter — Salzsäure (Königswasser) auszuziehen und die Säure zum Theil durch Abdampfen zu entfernen. Beim Abkühlen scheidet sich die arsenige Säure zum Theil ab, ein weiterer Theil auf Zusatz von Wasser. Das nun noch in Lösung befindliche Arsen kann zugleich mit beigemengten Schwermetallen aus der sauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Bei der Menge des immer noch vorhandenen Arsens ist es indess vorzuziehen, die Lösung mit so viel Eisenoxydsalz zu versetzen (BERTHIER), dass beim unvollständigen Neutralisiren mit Alkali ein bräunlicher Niederschlag entsteht von arsenigsaurem Eisenoxyd und Eisenhydroxyd. Man fällt dann die Gesammtflüssigkeit mit kohlensaurem Alkali; letzteres wird so lange zugesetzt, als der Niederschlag noch braungefärbt erscheint und bis eine Probe des Filtrats durch weiteren Zusatz von Alkali röthliche (kobalthaltige) Abscheidung hervorruft. Das Arsen wird so fast vollständig als arsenigsaures Eisenoxyd niedergeschlagen ohne Verlust an Kobalt, falls der Zusatz von Eisenoxyd genügend gewählt und Alkali in richtiger Menge zugesetzt wurde. Aus der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff ein letzter Rest von Arsen, sowie beigemengtes Kupfer etc. gefällt.

Trennung des Kobalts von Nickel event. auch Mangan und Eisen. Nach Verarbeitung der Erze auf die eine oder die andere vorstehend skizzirte Art resultirt eine Lösung, welche das Kobalt als Oxydulsalz enthält, daneben stets Nickel event. auch Mangan und Eisen. Man fällt hieraus diese Metalle entweder gemeinschaftlich und zwar mittelst kohlensaurem Natron in der Hitze, wenn nur Alkalisalze in der Lösung zugegen sind, mittelst Chlorkalk oder Kalkmilch bei Gegenwart von Kalksalzen und trennt die Niederschläge — oder aber, man bringt gleich fractionirte Fällung in Anwendung.

Eine ältere Methode ist jene von LAUGIER (11). Man behandelt die mittelst kohlensaurem Natron gemeinschaftlich niedergeschlagenen Metalle in feuchtem Zustande mit einer Lösung von Oxalsäure. Eisen wird gelöst und es hinterbleibt unlösliches Kobalt- und Nickeloxalat. Letztere werden in warmem Ammoniak aufgenommen und die Lösung in offener Schale der Krystallisation überlassen. Nickel (mit etwas Kobalt) scheidet sich ab und nickelfreies Kobalt bleibt in der Mutterlauge. Etwa vorhandenes Mangan bleibt ungelöst beim Behandeln mit Ammoniak oder aufgelöste Antheile scheiden sich aus der Lösung als Oxyduloxyd ab.

Zur Zeit bedient man sich meist des Chlors oder der unterchlorigen Säure (des Chlorkalks) zur Abscheidung und gleichzeitigen Trennung. Kobalt fällt zuerst als Oxyd und seine Abscheidung ist beendet, sobald sich dem ins olivenfarbene ziehenden Schwarz des Kobaltoxydes die rothbraune des Nickeloxydes beimengt.

Völlig reines Kobalt wird erhalten, wenn man eine neutrale Lösung von Kobalt, das etwa schon nach einer der vorstehenden Methoden gereinigt ist, mit salpetrigsaurem Kali (12) versetzt und hierauf mit Salzsäure oder Essigsäure ansäuert. Das Kobalt scheidet sich je nach Concentration der Lösung rascher oder allmählicher, wenn auch nicht ganz, so doch ziemlich vollständig ab als gelbes, körnig-krystallinisches salpetrigsaures Kobaldoxyd-Kali, völlig frei von Nickel. Der geglühte Niederschlag wird durch Auslaugen mit Wasser von Kali befreit. Die Lösung des rückständigen Oxydes in Oxalsäure hinterlässt bei dem Glühen unter Luftabschluss metallisches Kobalt. Aus der Mutterlauge von Kalium-Kobaltnitrit wird durch Aetznatron oder kohlensaures Natron das Nickel abgeschieden, nicht ganz frei indess von Kobalt.

Andere quantitative Trennungsmethoden, wie z. B. die nach LIEBIG mittelst Cyankalium, sind für die Technik zu umständlich und kostspielig.

Reines metallisches Kobalt stellt man dar aus reinem Oxyd, aus oxalsaurem Kobaltoxydul oder aus Kobaltchlorür. Die Reduction von Kobaltoxyd im Wasserstoffstrom erfolgt erst bei Temperaturen über 320° (13); das so erhaltene Metall bildet ein dunkelgraues Pulver. In gleicher Weise aus dem Chlorür dargestellt erhält man es in kleinen, zusammenhängenden, stark metallisch glänzenden Blättchen (14). Es entsteht auch beim Erhitzen von reinem Kobaltoxyd mit Salmiak (H. ROSE) oder von Kobaltoxydul oder -chlorür in Ammoniakgas. Sehr zweckmässig ist die Darstellung aus oxalsaurem Kobaltoxydul (WÖHLER) durch Glühen bei Luftabschluss, wobei das Metall als schwammige oder pulvrige Masse zurückbleibt. Auf galvanischem Wege wird metallisches Kobalt am besten erhalten durch Elektrolyse des Kobalt-Ammoniumsulfates (s. Analytisches Verhalten).

Direkt aus den Erzen kann reines Kobalt gewonnen werden, wenn man die rohe, salzsaure, zuvor mit Schwefelwasserstoff behandelte Kobaltlösung, die also noch Eisen, Nickel (Mangan), sowie überschüssige Salzsäure enthält, durch Abdampfen concentrirt und mit Salmiak, sowie einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Ist die Lösung beim Stehen an der Luft allmählich purpurroth geworden, und entsteht auf Zusatz von überschüssiger conc. Salzsäure keine Blaufärbung mehr, so übersättigt man mit Salzsäure und erhitzt zum Sieden. Der grösste Theil des Gehaltes an Kobalt scheidet sich ab als krystallinisches, carminrothes Purpureokobaltchlorid, aus dem man durch Glühen für sich oder im Wasserstoffstrom reines Kobaltmetall erhält (CLAUDET-WINKLER).

Je nach der Darstellungsart bildet das metallische Kobalt ein graues, schwammiges Pulver oder krystallinische, metallglänzende Blättchen. Es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, doch etwas leichter als Eisen und ist gleich letzterem in hohem Grade politurfähig. Die polirten Flächen zeigen starken Glanz und einen Stich in's Röthliche; Kohlenstoff- oder Arsengehalt macht es spröde. Durch geeignete Processe (s. unten) kann es schmiedbar und walzbar gemacht werden. Das Kobalt ist das festeste aller Metalle und von grosser Dehnbarkeit; es kann zu dünnem Draht ausgezogen werden, der einer fast doppelt so grossen Belastung zu widerstehen vermag als ein Eisendraht von derselben Stärke (15). Wie das Eisen und Nickel wird auch das Kobalt vom Magneten angezogen, kann auch selbst magnetisch werden und bleibt es dann selbst bei Weissglühhitze (POUILLET). Diese magnetisirbaren Metalle zeigen grosse Uebereinstimmung in ihren physikalischen, wie chemischen Eigenschaften; folgende Zusammenstellung hat BARRETT (16) gegeben:

	Dichte $H_2O = 1$	Atom-gew.	Spec. Wärme	Atom-wärme	Ausdehnung durch Wärme	Ausdehnung durch Zug	Leitungsvermögen für Wärme Silber = 1	Leitungsvermögen für Schall Luft = 1
Co	8·5	58·5	0·1070	6·26	0·0981	0·0436	0·172	14·2
Ni	8·3	58·5	0·1091	6·33	0·0899	0·0394	0·131	14·9
Fe	7·8	56·0	0·1138	6·38	0·0926	0·0387	0·168	15·3

Das specifische Gewicht des durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltenen Metalls fand RAMMELSBERG (17) zu 8·957 (Mittel aus 5 Versuchen), für das geschmolzene Metall schwanken die Angaben von 8·5—8·7. Ein auf galvanoplastischem Wege erhaltenes Kobaltblech lässt sich ebenso mit Wasserstoff beladen wie Palladium (18).

In seinem chemischen Verhalten zeigt es sich gleichfalls je nach Darstellungsweise verschieden gegen atmosphärische Luft und gegen Säuren. Das

mittelst Wasserstoff reducirte pulvrige Metall oxydirt sich leicht an feuchter Luft; in feiner Pulverform zeigt es sich oft pyrophorisch, ähnlich dem Eisen. Säuren lösen leicht unter Wasserstoffentwicklung; beim Lösen in conc. Schwefelsäure wird schweflige Säure gebildet. Feinpulvriges, metallisches Kobalt, sowie seine Oxyde und überhaupt die meisten Kobaltverbindungen geben beim Kochen mit Kalihydrat eine blaue Lösung. Wird Wasserdampf in der Hitze über fein vertheiltes Kobalt geleitet, so entsteht Oxydul, darüber geleitetes Ammoniak zerfällt in Stickstoff und Wasserstoff; Chlorgas bildet blaue Schuppen von Chlorkobalt. In Wasserstoffsuperoxyd überzieht es sich mit einer braunen Oxydschicht. Das dichte Metall hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft völlig unverändert (19); in der Glühhitze wird es oxydirt, bei heftiger Weissgluth verbrennt es mit rother Flamme zu Oxyduloxyd. Kobaltdraht, der bis zur oberflächlichen Oxydation erhitzt und dann noch heiss in rauchende Salpetersäure eingetaucht wird, zeigt die mit »Passivität« bezeichnete Eigenschaft (20) gleich dem Eisen. Bezw. der Erklärungen dieser Erscheinung s. Art. »Eisen« (Bd. III, pag. 483).

Das dichte Metall löst sich nur langsam in Säuren zu Kobaltoxydulsalzen unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff. Die dem Kobaltoxyd entsprechenden Salze sind äusserst unbeständig und nur in wenigen Exemplaren bekannt. Die Kobaltoxydulsalze sind in Lösung und bei Krystallwassergehalt roth, wasserfrei dagegen meist blau gefärbt; die wasserlöslichen, normalen Salze röthen schwach Lakmus.

Das Atomgewicht wurde von MARIGNAC (21) durch Analyse des schwefelsauren Salzes, des wasserfreien und des krystallisirten, bei 100° getrockneten Chlorürs im Mittel zu 58·73—58·87 gefunden. Ziemlich übereinstimmende Resultate erhielt RUSSEL (22) durch Reduction von reinem Oxydul mittelst Wasserstoff; er fand 58·74 als Mittel von 15 Versuchen. CL. ZIMMERMANN (23) hat in jüngster Zeit nach wesentlich derselben Methode wie RUSSEL das gleiche Resultat erhalten, 58·74 als Mittel von 16 Versuchen, während bei zahlreichen Analysen von Kobaltaminverbindungen (auch Strychnin- und Brucin-Kobaltcyanid) das Atomgewicht zu 59 und höher gefunden wurde.

Der technischen Verwendung von metallischem Kobalt stellten sich bis in die jüngste Zeit bedeutende Schwierigkeiten entgegen. Das Kobaltmetall zeigt grosse Verwandtschaft zu Kohlenstoff und Silicium, mit denen es Verbindungen liefert, die sich in jeder Hinsicht dem grauen Roheisen ähnlich zeigen. Aus diesen und anderen Gründen, wie Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd durch das schmelzende Metall, war es lange Zeit unmöglich, dieses strengflüssige Metall in grösseren und dabei dichten, blasenfreien Gussstücken herzustellen, so sehr man auch darauf bedacht war, Kohlenstoff und Sauerstoff fern zu halten. In den letzten Jahren hat man anscheinend diese Schwierigkeiten überwinden und ein auch technisch nutzbares Metall herstellen gelernt. Nach FLEITMANN erhält man durch Zusatz von $\frac{1}{8}$ § Magnesium (19) oder einer Magnesialegirung (24) ein leicht in der Hitze schmied- und walzbares Metall, das ausserdem in hohem Grade Festigkeit, Zähigkeit, sowie Politurfähigkeit zeigt, der Einwirkung der Atmosphäre widersteht und das Nickel sowohl an Weisse, wie an Glanz übertrifft. Nach diesem Verfahren dargestellte Bleche oder Drähte können in der Weissglühhitze mit Stahl und Eisen zusammengeschweisst werden. Aehnliche Resultate sollen erhalten werden durch Zusatz von $1\frac{1}{2}$—3§ Mangan zu dem geschmolzenen Metall kurz vor dem Giessen (25), von Ferrocyankalium, von Manganoxyden (26) oder von Kaliumpermanganat (27).

Um Metalle auf galvanischem Wege mit einer spiegelglänzenden Kobaltschicht zu überziehen, zu »verkobalten«, benutzt man am besten eine mässig concentrirte Lösung von Ammonium-Kobaltchlorür (28). Ein solcher Ueberzug eignet sich z. B. als schützende Decke für Clichés besser als Nickel, da er sich nicht so leicht oxydirt (29).

Kobaltoxyde.

Kobaltoxydul, CoO, früher als Kobaltoxyd bezeichnet, wird dargestellt durch Erhitzen von Oxydulhydrat oder kohlensaurem Kobaltoxydul unter völligem Luftabschluss (30); bei Luftzutritt ist Oxyd beigemengt, erkenntlich an dem auftretenden Chlorgeruch beim Lösen des Produktes in Salzsäure. Ferner bildet es sich beim Glühen von Oxyduloxyd im Kohlensäurestrom (22), sowie beim Glühen von Kobaltchlorür im Wasserdampf (31).

Das Kobaltoxydul ist ein olivengrünes Pulver, wenig hygroskopisch; bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft lange unverändert, geht aber beim Erhitzen in Oxyduloxyd über. In Schwefelwasserstoffgas erhitzt verwandelt es sich rasch in Schwefelkobalt; Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd etc. reduciren in höherer Temperatur zu Metall. Beim Erhitzen mit Thonerde, Zinkoxyd und Magnesia bilden sich blau, grün oder roth gefärbte Verbindungen (s. Kobaltfarben).

Kobaltoxydulhydrat, Kobalto-Hydroxyd, $Co(OH)_2$, entsteht durch Fällen eines Kobaltoxydulsalzes mit Kalilauge bei Luftabschluss; zunächst scheidet sich ein blaues basisches Salz ab, welches bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft allmählich, beim Erhitzen rasch übergeht in ein rosenrothes Krystallpulver von Oxydulhydrat (32, 30). Man kann also auch gleich ausgekochte, heisse Lösungen zur Fällung benutzen; übrigens enthält das so dargestellte Oxydulhydrat stets Alkali (33).

Rosenrothes Krystallpulver, absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird braun, verliert in höherer Temperatur sein Hydratwasser und geht über in Oxydul.

Das Kobaltoxydulhydrat ist eine kräftige Base; seine Salze sind von den Kobaltsalzen die beständigsten.

Kobaltoxyd, Co_2O_3, früher mit Kobalthyperoxyd bezeichnet, bildet sich beim gelinden Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul; man erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure, die sehr hartnäckig zurückgehalten wird, ist es geboten, den Rückstand fein zu zerreiben und wiederholt zu glühen. Das Kobaltoxyd hinterbleibt als feste, stahlgraue Masse, die oft Metallglanz zeigt. In höherer Temperatur geht es unter Sauerstoffverlust über in Oxyduloxyd, zuletzt selbst in Oxydul.

Kobaltoxydhydrat, Kobaltihydroxyd, $Co_2(OH)_6$, erhält man durch Oxydation von in Wasser suspendirtem Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaurem Kobaltoxydul mittelst Chlorgas oder Bromwasser (Balard), auch durch Fällen von Kobaltoxydulsalzlösungen mit Chlorkalk (Hess). Setzt man die ammoniakalisch gemachte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes längere Zeit der oxydirenden Wirkung der Luft aus, so färbt sie sich braun und auf Zusatz von Kalihydrat fällt dasselbe Oxydhydrat.

Das Kobaltoxydhydrat bildet getrocknet ein dunkelbraunes Pulver oder eine braunschwarze, zusammengebackene Masse von glänzendem, muschligem Bruch. Beim Erhitzen verliert es zuerst Wasser und geht dann über in Oxyduloxyd.

Ein Hydrat von der Formel, $Co_2O_3 \cdot 2H_2O = Co_2O(OH)_4$, bildet sich durch Wasserverlust aus dem vorigen beim längeren Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100°. Direkt ent-

steht es auch bei der Elektrolyse einer alkalischen Lösung von weinsaurem Kobaltoxydul-Kali; bei Anwendung von Platinplatten scheidet es sich am positiven Pol als schwarze, glänzende Schicht ab, die das spec. Gew. 2·483 zeigt (34).

Ein anderes Hydrat, $3Co_2O_3 \cdot 2H_2O$, entsteht bei einstündigem Erhitzen von 1 Mol. Purpureokobaltchlorid mit 2 Mol. Kobaltchlorür und Wasser in offenem Gefäss (35).

Kobaltoxydhydrat löst sich in Schwefelsäure oder Salpetersäure beim Erwärmen als Oxydulsalz unter Entwicklung von Sauerstoff, in Salzsäure unter Chlorentwicklung. FLEITMANN (36) gründete auf dieses Verhalten eine Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalklösung und Kobaltoxyd, indem eine geringe Menge des letzteren als Vermittler allen Sauerstoff des Chlorkalkes austreibt. Mit hinreichend kalten Säuren zeigt das Kobaltoxydhydrat nicht diese Eigenschaft der Peroxyde, sondern löst sich anfangs unzersetzt und mit gelbbrauner Farbe zu Oxydsalzen, die indess in der Wärme sofort zerfallen unter Bildung von Oxydulsalzen. Schweflige Säure löst unter Bildung von schwefelsaurem Kobaltoxydul. Organische Säuren, wie Citronensäure, Traubensäure, Weinsäure lösen unter völliger Reduction zu Oxydulsalz; beim Erhitzen mit einer Lösung von Oxalsäure entweicht Kohlensäure und es entsteht oxalsaures Kobaltoxydul. Dagegen löst concentrirte Essigsäure besonders das frisch gefällte Oxydhydrat zu essigsaurem Kobaltoxyd; die je nach Concentration gelbe bis braune Lösung kann ohne Zersetzung erwärmt werden, beim Sieden, sowie durch ätzende oder kohlensaure Alkalien fällt braunes Oxydhydrat. Eine neutrale Lösung von Kaliumnitrit verändert das Oxydhydrat nicht; das gelbe Doppelsalz von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali bildet sich erst auf Zusatz von etwas Säure (37).

Kobaltoxyduloxyd, $Co_3O_4 = CoO \cdot Co_2O_3$, bildet sich sowohl bei mässigem Rothglühen aus Oxydulhydrat, kohlensaurem und oxalsaurem Kobaltoxydul an der Luft und im Sauerstoffstrom als auch beim Erhitzen des Oxydes oder Oxydhydrates an der Luft.

Krystallinisch wird es erhalten durch Glühen eines Gemenges von Kobaltchlorür mit Salmiak an der Luft oder im Sauerstoffstrom, auch von oxalsaurem Kobaltoxydul und Salmiak im Sauerstoff, wobei sich zuerst Kobaltchlorür bildet. Beim Ausziehen des Glührückstandes mit heisser concentrirter Salzsäure hinterbleibt das Oxyduloxyd zum Theil in grauschwarzen, metallisch glänzenden, mikroskopischen Octaëdern, die keinen Magnetismus zeigen und von conc. Säuren nicht angegriffen werden; nur conc. Schwefelsäure löst langsam (31). Zuweilen entstehen diese Krystalle von Kobaltoxyduloxyd auch beim Erhitzen von Roseokobaltchlorid (38).

Schwarzes, amorphes, hygroskopisches Pulver; spec. Gew. 5·833—6·296 (RAMMELSBERG).

Ein Hydrat, $Co_3O_4 + 2H_2O$, bildet sich durch Wasseraufnahme an der Luft aus dem durch Erhitzen von kohlensaurem Kobaltoxydul erhaltenen Oxyduloxyd.

Ein Hydrat, $Co_3O_4 + 3H_2O$, entsteht beim Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Roseokobaltchlorid (38) als dunkelbraunes Pulver, das sich in Oxalsäurelösung mit grüner Farbe auflöst, in Salzsäure unter Chlorentwicklung.

Ein drittes Hydrat, $Co_3H_4 + 7H_2O$, bildet sich aus dem mit überschüssigem Alkali aus einer Oxydulsalzlösung gefällten Kobaltoxydulhydrat beim Stehen an der Luft (FREMY).

Auch Verbindungen von Kobaltoxyd mit 2, 3, 4 und 6 Mol. Kobaltoxydul wurden erhalten, also zwei-, drei-, vier- und sechsfach Oxyduloxyde.

$Co_2O_3 \cdot 2CoO$ entsteht beim Glühen des bei 100—150° getrockneten kohlensauren Kobaltoxyduls im bedeckten Tiegel (ROSE) oder beim Erhitzen von Luteo- oder Purpureokobaltchlorid mit 30—40 Thln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 70—100°; schwarzes Pulver (35).

$Co_2O_3 \cdot 3CoO$, bildet sich ähnlich dem vorigen beim Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit 2 Mol. Kobaltchlorür und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° (35).

$Co_2O_3 \cdot 4CoO$, erhält man bei starkem Glühen von Kobaltoxydulhydrat oder Oxydulsalzen an der Luft; sammtschwarzes, beständiges Pulver, das auch beim Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure unverändert bleibt, zur quantitativen Bestimmungsform indess nicht geeignet ist.

$Co_2O_3 \cdot 6CoO$. Man fällt salpetersaures Kobaltoxydul durch Ammoniak; an der Luft färbt sich der zunächst blaue Niederschlag grün, dann gelb und hat die Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 6CoO + 20H_2O$.

Kobaltsäure. Die Verbindung Co_3O_5, welche indess nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihrem Kaliumsalze bekannt ist, wurde von SCHWARZENBERG (31) zuerst untersucht und Kobaltsäure genannt.

Das Kaliumsalz, $(Co_3O_5)_3 \cdot K_2O$, entsteht beim Eintragen von Kobaltoxydul, kohlensaurem Kobaltoxydul oder Oxyduloxyd in schmelzendes Kali (6—8 Thle.). Die blaue Farbe der schmelzenden Masse geht nach Verdampfung des Wassers über in Braun; es verdampft Kali und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der krystallinischen Verbindung. Beim Ausziehen der erkalteten Schmelze mit Wasser bleiben die Krystalle ungelöst zurück.

Dünne, schwarze, metallglänzende, sechsseitig-tafelförmige, wahrscheinlich rhombische Krystalle. Sie sind weich, geben schwarzen Strich, werden vom Magneten nicht angezogen, reagiren nicht alkalisch und sind in Wasser, wie auch in verdünnten Säuren unlöslich. Concentrirte Salzsäure löst unter Chlorentwicklung. Nach dem Trocknen bei 100° ist die Verbindung wasserfrei und von obiger Zusammensetzung [v. PEBAL (39)]. Nach SCHWARZENBERG und nach W. MAYER (40) enthält sie 3 Mol. H_2O und bei 200° getrocknet noch 1 Mol. H_2O. Bei höherer Temperatur tritt alkalische Reaction und Zersetzung ein; Wasser entzieht Kali und es hinterbleibt Oxyduloxyd. Nach MAYER soll auch den nicht erhitzten Krystallen bei anhaltendem Waschen oder beim Kochen mit Wasser ein Theil ihres Kaligehaltes entzogen werden, beim Kochen oder Waschen mit selbst stark verdünnter Salpetersäure auch Kobaltoxydul.

Schwefelverbindungen des Kobalts.

Kobaltsulfür, Einfach-Schwefelkobalt, CoS, findet sich in der Natur als Jeypoorit (Indien). Auf künstlichem Wege entsteht es beim Erhitzen von metallischem Kobalt mit Schwefel unter Feuererscheinung, auch beim Erhitzen von Kobaltoxydul mit Schwefel oder beim Glühen von gefälltem, hydratischem Schwefelkobalt bei Luftabschluss, sowie aus wasserfreiem schwefelsaurem Kobaltoxydul durch Schmelzen mit Schwefelbarium und einem Ueberschuss von Kochsalz. Diese Schmelze enthält es nach dem Erkalten als stahlgrüne, ins Bronzefarbene spielende Nadeln oder kleine Prismen mit ausgezeichnetem Metallglanz, die indess schwierig von anhängenden Barytsalzen befreit werden können.

Leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure, wenn hierin auch langsam.

Hydratisches Kobaltsulfür entsteht beim Fällen einer Kobaltoxydulsalzlösung mit Schwefelammonium, sowie bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirtes Kobaltoxydulhydrat oder eine verdünnte essigsaure Lösung von Kobaltoxydul.

Der amorphe, schwarze Niederschlag löst sich in verdünnten, kalten Mineralsäuren nur wenig, gar nicht in Essigsäure und in Schwefelalkalien. Concentrirte Säuren lösen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande oxydirt es sich allmählich an der Luft zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Aus wässrigen Lösungen von Eisen-, Nickel-, Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Silbersalzen werden durch frisch gefälltes hydratisches Schwefelkobalt die betr. Schwefelmetalle abgeschieden.

Kobaltoxysulfür, Kobaltoxydul-Schwefelkobalt, $CoO \cdot CoS$, wird erhalten durch Reduktion von schwefelsaurem Kobaltoxydul im Wasserstoffstrom; es hinterbleibt als dunkelgraues, zusammengebackenes Pulver. Beim Glühen geht es unter Verlust von schwefliger Säure über in

Oxydul. Verdünnte Salzsäure entzieht in der Kälte das Oxydul, in der Hitze wird auch Schwefelwasserstoff entwickelt (41).

Kobaltsulfid, Anderthalb-Schwefelkobalt, Co_2S_3, findet sich natürlich im Kobaltkies in stahlgrauen Octaëdern. Man erhält es aus dem vorigen oder auch aus Kobaltoxydulhydrat durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom, sowie beim starken Glühen von Kobaltoxydul mit Schwefel und Kali und Auslaugen mit Wasser.

Dunkelgraues Pulver, nach der letzten Darstellungsweise graphitähnliche, krystallinische Masse.

Hydratisches Kobaltsulfid wird erhalten beim Fällen einer Lösung von essigsaurem Kobaltoxyd mit Schwefelwasserstoff oder aus Roseo- und Purpureokobaltsalzen mittelst gelbem Schwefelammonium; nicht löslich in Cyankalium (Unterschied von Schwefelnickel).

Kobaltbisulfid, Zweifach-Schwefelkobalt, CoS_2, kommt natürlich vor im Kobaltglanz (siehe pag. 583) und wird erhalten aus einem Gemenge von geglühtem Kobaltoxydul mit Schwefel (3 Thln.) oder von kohlensaurem Kobaltoxydul (42) mit Schwefel (1½ Thln.) bei nicht zu starkem Erhitzen in einer Retorte bis der überschüssige Schwefel abdestillirt ist.

Schwarzes, glanzloses Pulver, das in der Glühhitze Schwefel verliert, beständig ist gegen Alkalien und Säuren und nur von concentrirter Salpetersäure oder Königswasser angegriffen wird.

Dreiviertel-Schwefelkobalt, Co_4S_3, bildet sich beim heftigen Glühen von Kobalt mit Schwefel oder von Kobaltoxyd im Schwefelwasserstoffstrom, sowie beim Weissglühen von schwefelsaurem Kobaltoxydul im Kohlentiegel (43).

Je nach Darstellung graue bis graugelbe oder messingfarbige, stark magnetische Masse; entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff.

Dreiviertel-Schwefelkobalt, Co_3S_4, findet sich im Linnëit in regulären Krystallen und entsteht beim Erhitzen von Chlorkobaltlösung mit Kaliumpolysulfid auf 160° als schwarzgrünes, an der Luft unveränderliches Pulver (44).

Selenkobalt, Kobaltselenit, CoSe. Kobalt verbindet sich mit Selen beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu einer grauen, metallglänzenden, blättrigen Masse von Selenkobalt, das in starker Rothgluth schmelzbar ist (BERZELIUS). Bei der Einwirkung von Selendampf auf glühendes Kobalt in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht Selenkobalt als spröde Masse vom spec. Gew. 7·647; beim Schmelzen unter einer Boraxdecke erhält man es als gelbe, krystallinische, metallische Masse (45).

Kobaltphosphid, Kobaltphosphoret, Co_3P_2, entsteht aus Kobaltchlorür und Phosphorwasserstoff als grauer Körper, unlöslich in starker Salzsäure, leicht aber in Salpetersäure löslich. Sehr reines Kobaltphosphid erhält man durch Fällen von Kobaltchlorür mit phosphorsaurem Natron und Glühen des gefällten Kobaltphosphates im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver (46).

Arsenkobalt, Kobaltarseniet, findet sich natürlich in den Kobalterzen (s. pag. 582). Wird metallisches Kobalt (2 Thle.) mit Arsen (3 Thln.) erhitzt, so bildet sich unter Lichtentwicklung eine poröse, schwarzgraue Masse (GEHLEN).

Kohlenstoff-Kobalt. — Wie das Eisen verbindet sich auch Kobalt in höherer Temperatur mit Kohlenstoff; sehr hart und spröde, wird wie Stahl magnetisch.

Kobaltoxydulsalze, Kobaltosalze.

Sie entsprechen dem Kobaltmonoxyd, haben im wasserhaltigen Zustand rothe, im wasserfreien violette oder blaue Farbe, eine Eigenthümlichkeit, welche längst bekannt ist und benutzt wurde zur Herstellung sogen. sympathetischer Tinte (von HELLOT 1737). Schriftzüge nämlich, die mit einer wässrigen Lösung von Kobaltsalzen, bes. Kobaltchlorür und Kobaltnitrat, hergestellt sind, erscheinen nach dem Trocknen an der Luft kaum sichtbar blassroth, werden aber in der Hitze blau (bei Nickelgehalt grün) und scharf hervortretend. Ein mit Kobaltsalzlösung getränktes Papier etc. ändert an der Luft je nach deren Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt seine Farbe von Rosa bis Violett und selbst Blau (Wetterblumen, Wetterbilder). Diese Farbenänderung der Kobaltsalze beruht auf der

Dissociation ihrer Hydrate unter Wasserverlust resp. auf der Bildung wasserärmerer Salze und hat nicht etwa, wie BERSCH (47) einmal für das Kobaltchlorür annehmen zu müssen glaubte, ihren Grund in der Existenz blauer und rother isomerer Modificationen.

Antimonsaures Kobaltoxydul fällt aus einer siedend heissen Lösung eines Kobaltoxydulsalzes auf Zusatz von antimonsaurem Kali als rosenrothes Krystallpulver, welches beim Erhitzen violett wird, wasserfrei schwarzgrau ist und in der Glühhitze verglimmt (BERZELIUS). Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul werden durch eine siedend heisse Lösung von antimonsaurem Natrium sofort rosenrothe Flocken gefällt von der Zusammensetzung $Co(SbO_3)_2 + 7H_2O$; aus den Mutterlaugen derselben scheidet sich bei mehrtägigem Stehen ein wasserreicheres Salz in Krystallen ab von der Zusammensetzung $Co(SbO_3)_2 + 12H_2O$. Beim Erhitzen werden dieselben unter Wasserverlust schwarzgrün resp. schmutzig hellgrün (48).

Arsenigsaures Kobaltoxydul. Das saure Salz, $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{Co_3}(AsO_3)_4 + 4H_2O$, fällt als matt rosenrother, allmählich dunkler werdender Niederschlag aus einer salmiakhaltigen Lösung von Kobaltchlorür auf Zusatz von arsenigsaurem Kali; bei 100° wasserfrei.

Arsensaures Kobaltoxydul. — Normales arsensaures Kobaltoxydul kommt in der Natur vor als Kobaltblüthe (Erythrit), $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$; rothe Krystalle, nach dem Entwässern tiefblaues Pulver. Aus der Lösung eines Kobaltsalzes fällt arsensaures Natron einen pfirsichblüthrothen Niederschlag, der sich beim Trocknen in eine hornartige Masse verwandelt.

Basisch arsensaures Kobaltoxydul ist Handelsprodukt. Das aus den k. sächsischen Blaufarbwerken führt die Marke AKO; das als *Chaux métallique* bezeichnete wird erhalten aus Kobalterz, bes. Kobaltglanz, entweder auf trocknem Wege durch Schmelzen mit Pottasche und Quarzsand und Rösten des erhaltenen eisenfreien Arsenkobalts oder auf nassem Wege, indem man das Erz mit Salpetersäure in Lösung bringt und mittelst kohlensaurem Alkali zuerst das Eisen und aus dem Filtrate dann das Arsen niederschlägt. Durch Schmelzen des auf letzterem Wege erhaltenen Produktes erhielt GENTELE (49) einzelne, in der Schmelze eingebettete Krystalle eines basischen Salzes von der Zusammensetzung $Co_4\genfrac{\{}{}{0pt}{}{(OH_2)}{(AsO_4)_2}$; blaue Prismen, gepulvert rosenroth.

Ein saures Salz erhält man durch Lösen von Kobaltoxydulhydrat oder arsensaurem Kobaltoxydul in überschüssiger Arsensäurelösung in wasserlöslichen Nadeln (KERSTEN).

Borsaures Kobaltoxydul scheidet sich beim Vermischen kalter Lösungen von Borax und schwefelsaurem Kobaltoxydul als röthlicher Niederschlag ab, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist und, bei 100° getrocknet, im Wesentlichen dem sauren Salz, $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{Co_3}(BO_2)_4 + H_2O$, entspricht (50).

Borwolframsaures Kobaltoxydul, $H_{20}Co_2\genfrac{\{}{}{0pt}{}{(BO_3)_2}{(WO_4)_9} + 8H_2O$. Die gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 3·32, ist tief gefärbt und absorbirt schon in dünnen Schichten das Licht vollständig (51).

Chromsaures Kobaltoxydul. Chromsaures Kali fällt aus der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes in der Hitze ein rothbraunes, basisches Salz von der Zusammensetzung $Co_2\genfrac{\{}{}{0pt}{}{(CrO_4)}{(OH)_2} + H_2O$, das erst gegen 300° völlig wasserfrei wird (FREESE).

Beim Fällen einer salmiakhaltigen Kobaltchlorürlösung mit Kaliumbichromat und Sättigen mit Ammoniak erhält man nach mehrwöchentlichem Stehen ein Doppelsalz in tief granatrothen, harten, federförmigen Krystallen von der Zusammensetzung $Co_2(NH_4)_2(CrO_4)_3 + 2NH_4Cl$ (BRAUN).

Kobaltchlorür, $CoCl_2$. Die rosenrothe Lösung, welche man erhält durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Kobaltoxydul in verdünnter Salzsäure, enthält das Kobalt als hydratisches Kobaltchlorür, das man durch vorsichtiges

Eindampfen in kleinen, rothen Krystallen erhalten kann. Beim weiteren Eindampfen der Lösung tritt Blaufärbung ein und es hinterbleibt schliesslich eine lockere, blaue Masse, die beim Erhitzen für sich oder besser in einem Strom von trocknem Chlor oder Chlorwasserstoff ein Sublimat des wasserfreien Chlorürs liefert in blauen Krystallflittern, in welcher Form es sich auch bildet beim Erhitzen von schwammigem Kobaltmetall oder Schwefelkobalt in Chlorgas. Das hydratische Kobaltchlorür wird auch durch Trocknen bei 120° (52) [nicht erst bei 140° (47)] wasserfrei und blau, verliert aber dabei eine geringe Menge Chlor unter Bildung von basischem Salz oder Oxyduloxyd, welches als brauner Rückstand bleibt beim Lösen in Wasser.

Kobaltchlorür ist leicht löslich in Wasser; das durch Sublimation krystallisirt und wasserfrei erhaltene dagegen löst sich nur sehr langsam, leichter nach Aufnahme von Wasser beim Liegen an der Luft. Auch in absolutem Alkohol ist es löslich; die gesättigte alkoholische Lösung enthält 23·6 proc. Kobaltchlorür, ist blau, bei durchfallendem Lichte schwarz, hat das spec. Gewicht 1·0107 und wird beim Verdünnen bis 1:10000 farblos, beim Erwärmen aber wieder blau. Bei Zusatz von Wasser geht die blaue alkoholische Lösung durch Violett in Roth über, auf welche Farbenänderung eine volumetrische Bestimmung von Wasser in Alkohol oder in mit Alkohol mischbaren organischen Substanzen gegründet wurde (53). Auch die wässrige, wenn nicht zu verdünnte Lösung, wird durch Wasser entziehende Mittel, wie conc. Salzsäure oder Schwefelsäure, blau, ebenso beim Erhitzen und zwar bei um so niedrigerer Temperatur je conc. die Lösung ist: eine 50proc. schon bei 60—100°, eine 25proc. bei 85—135°, eine 10proc. erst bei 180—207° (54).

Für den Gehalt einer wässrigen Kobaltchlorürlösung bei 17·5° giebt B. FRANZ folgende Tabelle (55):

Spec. Gew.	Procentgehalt	spec. Cew.	Procentgehalt
1·0496	5	1·2245	20
1·0997	10	1·3002	25
1·1579	15	1·3613	bei 17·5° gesättigte Lösung.

Die Löslichkeit von Kobaltchlorür in salzsäurehaltigem Wasser nimmt ab mit zunehmendem Salzsäuregehalt (56); aus conc. Lösungen scheiden sich die wasserärmsten Hydrate ab.

Hydrate. Das Kobaltchlorür bildet mehrere Hydrate, die indess nach den neueren Untersuchungen von POTILITZIN (52) ganz anderes Verhalten zeigen, als es bisher nach den unrichtigen Angaben von BERSCH (47) angenommen wurde. Der Uebergang von Roth in Blau erfolgt nicht ohne Gewichtsverlust, sondern ist bedingt in der Bildung wasserärmerer Hydrate; für die Annahme isomerer Modificationen liegt also kein Grund vor. Ein Hydrat $CoCl_2 + 4H_2O$ existirt nicht.

Das Hydrat $CoCl_2 + 6H_2O$ scheidet sich aus der rothen Lösung von Kobaltoxydul in Salzsäure bei vorsichtigem Eindampfen krystallisirt ab. Dunkelrothe, kurz-säulenförmige, monokline Krystalle; spec. Gew. 1·84. Beim Liegen an der Luft verlieren dieselben bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Menge Wasser. Sie trüben sich erst bei 30—35° (z. B. beim Kochen mit Aether, in dem das Salz unlöslich) und verwittern bei 45—50° ziemlich schnell (in 4 bis 5 Stdn.) unter Bildung des rosenrothen Hydrates $CoCl_2 + 2H_2O$. Langsamer (in 4—5 Tagen) erfolgt dieser Uebergang unter Wasserverlust bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Gut getrocknete Krystalle dieses Hydrates ver-

wittern ohne ihre rothe Farbe zu ändern beim Erwärmen; die Farbenänderung beginnt gleichzeitig mit Schmelzung erst bei ca. 54°, also nach Uebergang in das 2fache Hydrat.

Das Hydrat $CoCl_2 + 2H_2O$ entsteht aus dem vorigen wie angegeben und bildet ein feinkrystallinisches, rosenrothes Pulver mit einem Stich ins Violette. An der Luft zieht es rasch Wasser an unter Rückbildung des sechsfachen Hydrates. Beim Erwärmen auf ca. 100° wird das Salz dunkelviolett und geht über in

das Hydrat $CoCl_2 + H_2O$, das an der Luft wieder unter Wasseraufnahme rothe Farbe annimmt. Krystallisirt erhält man dieses Hydrat beim langsamen Verdunsten der Lösung eines der beiden vorigen Hydrate in absolutem Alkohol, wobei die Temperatur allmählich bis 95° gesteigert wird. So dargestellt bildet es seidenglänzende, violette Krystallnadeln von fasriger Structur; in dickeren Schichten erscheinen sie blau. Bei 110—120° verliert dieses Hydrat das letzte Mol. Krystallwasser und geht über in das sehr hygroskopische, wasserfreie, blaue Chlorür.

Ein basisches Salz, $Co_4{}^{Cl_2}_{(OH)_6} + \frac{1}{2}H_2O$ (57), wird erhalten, wenn man in eine siedende, wässrige Lösung von Kobaltchlorür verdünntes Ammoniak eintröpfelt. Jeder Tropfen erzeugt einen blauen Niederschlag, der sich schnell vertheilt und eine schöne pfirsichblüthrothe Farbe annimmt; nach dem Trocknen schön pfirsichblüthrothe, bröckliche, leicht zerreibliche Masse, nur spurweise in Wasser löslich. Das Kobalt kann so fast quantitativ abgeschieden werden.

Das Doppelsalz Kobaltchlorür-Chlorammonium, $CoCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$, wird erhalten aus den gemischten Lösungen von Kobaltoxydulhydrat in Salzsäure (2 Thln.) und Ammoniak in Salzsäure (1 Thl.) neben Salmiak in leicht löslichen, zerfliesslichen, rubinrothen Krystallen (58), konnte indess nicht erhalten werden aus gemischten Lösungen von Kobaltchlorür und Salmiak (59).

Kobaltchlorür-Anilin, $CoCl_2 \cdot (C_6H_5 \cdot NH_2)_2$ (60). Aus einer Auflösung von wasserfreiem Chlorür in heissem Anilin scheiden sich blaue Krystalle ab, die beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol blaue, stark glänzende Nadeln liefern von obiger Zusammensetzung. Giebt man zu einer alkoholischen Lösung des Chlorürs Anilin, so scheiden sich blass rosenrothe, blättrige Krystalle ab von der Zusammensetzung $CoCl_2(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 + 2C_2H_5OH$; bei 100° getrocknet sind dieselben alkoholfrei und blau.

Wasser zersetzt diese Verbindung; mit Platinchlorid entsteht Kobaltchlorür uud das Platindoppelsalz des Anilin-Chlorhydrates.

Kobaltchlorür-Paratoluidin, $CoCl_2 \cdot (C_6H_4 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{1}{N}H_2)_2$, bildet glänzende, blaue, alkoholfreie Nadeln, Kobaltchlorür-Xylidin, $CoCl_2 \cdot (C_6H_3)(CH_3)_2 \cdot NH_2)_2$, hellblaue, kleine Nädelchen (60).

Kobaltchlorür-Chlorcadmium, $CoCl_2 \cdot 2CdCl_2 + 12H_2O$, bildet sich beim Verdunsten einer conc. Lösung von Kobaltchlorür (3 At.) und Chlorcadmium (4 At.) in rothen, kurzen, rhombischen Säulen.

Kobaltchlorür-Goldchlorid, $CoCl_2 \cdot 2AuCl_3 + 8H_2O$; grosse, bräunlichgelbe, trikline Säulen.

Kobaltbromür, Bromkobalt, $CoBr_2$, bildet sich beim Erhitzen von metallischem Kobalt in Bromdampf (61) als geschmolzene, grüne, zerfliessliche Masse. In hydratischem Zustand entsteht es beim Erwärmen von Kobalt mit Brom und Wasser; die rothe Lösung setzt beim Verdunsten über Schwefelsäure rothe, prismatische Krystalle ab von der Zusammensetzung $CoBr_2 + 6H_2O$, die an der Luft schnell zu einer rothen Flüssigkeit zerfliessen, über Schwefelsäure verwittern. Beim Eindampfen der rothen, wässrigen Lösung tritt wie beim Chlorür Blau-

färbung ein und es hinterbleibt das Bromür als blaugrüner Rückstand, der in höherer Temperatur — bei ca. 130° — alles Krystallwasser verliert.

$CoBr_2 \cdot PtBr_4 + 12H_2O$; rothe, zerfliessliche Krystalle.

Kobaltjodür, Jodkobalt, CoJ_2. Beim Erhitzen von fein zertheiltem, metallischem Kobalt mit Jod in einer Glasröhre entsteht diese Verbindung als graugrüne, schmelzbare Masse, welche mit wenig Wasser eine grüne, beim Verdünnen mit mehr Wasser eine rothe Lösung giebt. In hydratischem Zustande wird es gebildet unter lebhafter Reaction aus fein vertheiltem (durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff erhaltenem) Kobalt und Jod bei Gegenwart von Wasser (62) und scheidet sich beim Verdunsten der rothen Lösung in grünen Krystallen ab von der Zusammensetzung $CoJ_2 + 2H_2O$. Eingedampft bis zur Grünfärbung nimmt die Lösung beim Abkühlen eine braune Farbe an und setzt bei längerem Stehen das Hydrat $CoJ_2 + 6H_2O$ in rothen, prismatischen Krystallen ab, die bei 130° wasserfreies Jodür hinterlassen als graphitähnliche Masse.

Hydratisches Kobaltjodür ist sehr zerfliesslich und auch in Alkohol löslich.

Kobaltfluorür, Fluorkobalt, $CoFl_2$. Aus einer Lösung von kohlensaurem Kobaltoxydul in einem Ueberschuss von wässriger Flusssäure scheiden sich rosenrothe Krystalle ab von der Zusammensetzung $CoFl_2 + 2H_2O$. Löst sich unzersetzt nur in Flusssäure haltendem Wasser, auch in wenig kaltem Wasser; in viel Wasser, besonders beim Erwärmen, zersetzt es sich unter Abscheidung von blassrothem, unlöslichem Kobaltoxyfluorid (Berzelius).

Mit Fluorkalium und Fluorammonium bildet es Doppelsalze, die in Wasser wenig löslich sind (Berzelius). $CoFl_2 \cdot KFl + H_2O$. — $CoFl_2 \cdot NaFl + H_2O$. — $CoFl_2 \cdot (NH_4Fl)_2 + 2H_2O$ [Wagner (63)].

Kobaltcyanverbindungen s. Bd. III, pag. 97.

Chlorsaures Kobaltoxydul, Kobaltchlorat, $Co(ClO_3)_2 + 6H_2O$, bildet sich durch Wechselzersetzung aus schwefelsaurem Kobaltoxydul und chlorsaurem Baryt. Beim Verdampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung erhält man oktaëdrische Krystalle von obiger Zusammensetzung, äusserst leicht löslich in Wasser, zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich; die Krystalle schmelzen bei 50° und erleiden schon bei 100° völlige Zersetzung (64).

Bromsaures Kobaltoxydul, Kobaltbromat, $Co(BrO_3)_2 + 6H_2O$, entsteht in analoger Weise wie das vorige Salz oder durch Sättigen von Bromsäure mit kohlensaurem Kobaltoxydul in durchsichtigen, hyacinthrothen Octaëdern, löslich in 2·2 Thln. kaltem Wasser. Beim Erhitzen für sich oder in wässriger Lösung tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kobaltoxyd (65).

Jodsaures Kobaltoxydul, Kobaltjodat. — Aus der Lösung von frischgefälltem, kohlensaurem Kobaltoxydul in wässriger Jodsäure scheiden sich beim Erkalten oder beim Einengen rothe Krystallrinden ab von der Zusammensetzung $Co(JO_3)_2 + H_2O$ (Rammelsberg), löslich in 148 Thln. kaltem Wasser, in 90 Thln. siedendem; in der Hitze tritt Zerfall ein unter Bildung von Kobaltoxyduloxyd. F. W. Clarke (66) erhielt bei langsamem Verdunsten einer Lösung von jodsaurem Kobalt kleine, rothe Krystalle von der Zusammensetzung $Co(JO_3)_2 + 6H_2O$ und dem spec. Gew. 3·6426 bei 16°, 3·6893 bei 27°; bei 135° verliert dieses Hydrat 4 Mol. Krystallwasser.

Ueberjodsaures Kobaltoxydul, Kobaltperjodat (?). Dunkel gelblichgrünes Pulver aus Natriumperjodat mit überschüssigem schwefelsaurem Kobaltoxydul [Lautsch (67)]; konnte von Rammelsberg (58) nicht erhalten werden.

Kieselsaures Kobaltoxydul fällt als blauer Niederschlag aus einer Kobaltsalzlösung auf Zusatz von kieselsaurem Kali (Wasserglas) (Fuchs).

Kohlensaures Kobaltoxydul, Kobaltcarbonat, findet sich natürlich im Kobaltspath (Sphärokobaltit). Kohlensaures Natron fällt aus Kobaltoxydulsalz-

lösung einen rosenrothen Niederschlag, der im Wesentlichen aus dem basischen Salz $Co_5(CO_3)_2(OH)_6 + H_2O$ besteht (H. ROSE).

Das normale Salz, $CoCO_3$, entsteht bei 18 stündigem Erhitzen von Kobaltchlorür mit Calciumcarbonat auf 150° oder beim Erhitzen von Kobaltchlorür und einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von saurem kohlensaurem Natron im geschlossenen Rohr auf 140°. Hellrothes, kleinkrystallinisches Pulver (44).

Ein Hydrat $3CoCO_3 + 2H_2O$ wird aus gefälltem kohlensauren Kobaltoxydul und saurem kohlensaurem Ammoniak erhalten, ein Hydrat $CoCO_3 + 6H_2O$ aus salpetersaurem Kobaltoxydul und einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat in geschlossenem Gefäss (DEVILLE).

Basische Salze. Beim Fällen einer Kobaltoxydulsalzlösung mit kohlensaurem Natron entsteht als das beständigste basische Carbonat vorzugsweise die Verbindung $Co_5\begin{cases}(CO_3)_2\\(OH)_6\end{cases} + H_2O$ (32, 69). Man erhält dieselbe als violetten oder pfirsichblüthrothen Niederschlag beim Fällen einer Kobaltlösung mit der berechneten oder nicht sehr überschüssigen Menge von kohlensaurem Natron. Beim Vermischen siedender Lösungen gleicher Moleküle Kobaltsulfat und kohlensauren Natrons entsteht eine kohlensäureärmere Verbindung als violetter Niederschlag, der bei 100° getrocknet wahrscheinlich die Zusammensetzung $Co_3\begin{cases}CO_3\\(OH)_4\end{cases} + H_2O$ hat (70).

Ein indigblaues basisches Carbonat $Co_4\begin{cases}CO_3\\(OH)_6\end{cases} + H_2O$ wurde erhalten durch Fällen einer Kobaltlösung in einer Wasserstoffatmosphäre mittelst kohlensaurem Natron im Ueberschuss und halbstündiges Kochen; auch ein Salz $Co_4\begin{cases}(CO_3)_2\\(OH)_4\end{cases} + 3H_2O$ soll existiren, doch schwierig rein zu erhalten sein (71).

Das Kobaltcarbonat bildet mit kohlensauren Alkalien Doppelsalze:

Kalidoppelsalze. Aus Kobaltoxydulsalzen und saurem kohlensaurem Kali erhält man $\frac{K_2}{Co}(CO_3)_2 + 4H_2O$ als rothen Niederschlag, der sich mit überschüssigem Kalicarbonat nach einigen Tagen in ein Haufwerk kleiner, rosenrother, schon durch Wasser zersetzbarer Krystalle von der Zusammensetzung $\begin{matrix}H_2\\K_2\\Co_2\end{matrix}(CO_3)_4 + 8H_2O$ (70) verwandelt.

Natrondoppelsalze. $\frac{Na_2}{Co}(CO_3)_2 + 4H_2O$ entsteht analog dem entsprechenden Kalisalz, daneben noch ein Salz mit 10 Mol. Krystallwasser, $Co \cdot Na_2(CO_3)_2 + 10H_2O$ [DEVILLE (72)].

Kohlensaures Kobaltoxydul-Ammoniak. Der durch kohlensaures Ammoniak in einer Lösung von Kobaltoxydulnitrat erzeugte Niederschlag verwandelt sich bei einem Ueberschuss des ersteren in kleine, schön rothe Prismen (72) von der Zusammensetzung $\frac{(NH_4)_2}{Co}(CO_3)_2 + 4H_2O$. Ein saures Salz $\begin{matrix}H_2\\(NH_4)_2\\Co_2\end{matrix}(CO_3)_4 + 9H_2O$ bildet sich aus Kobaltoxydulnitrat mit saurem kohlensaurem Ammoniak bei 15—18° in rosenrothen, stark glänzenden Krystallblättern; bei 0° entsteht dasselbe Salz mit 12 Mol. H_2O.

Phosphorsaures Kobaltoxydul, Kobaltphosphat. In Kobaltsalzlösungen entsteht durch phosphorsaures Natron ein rother Niederschlag, der sich in Phosphorsäure und Ammoniak löst und aus wasserhaltigem, normalem Orthophosphat besteht, wie auch im Wesentlichen das von den k. sächsichen Blaufarbenwerken hergestellte Kobaltphosphat [Marke PKO (73)].

Das normale Salz von der Zusammensetzung $Co_3(PO_4)_2 + 2H_2O$ erhält man aus dem einfach sauren Salze durch Erhitzen mit Wasser auf 250° oder mit salpetersaurem Kobaltoxydul im verschlossenen Rohr (74), sowie aus dem Kobaltammoniumphosphat, $(Co \cdot NH_4)PO_4 + 6H_2O$, durch Kochen mit Wasser.

Ein Hydrat $Co_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ wurde erhalten durch Fällen des zweifach sauren Salzes (s. unten) mittelst Alkohol (REYNOSO).

Das einfach-saure Salz, $HCo \cdot PO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, erhält man beim Kochen einer Kobaltsalzlösung mit saurem phosphorsaurem Kalk oder von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Phosphorsäure; dasselbe Salz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser erhielt BÖDEKER (75) durch Fällen von Kobaltchlorürlösung mit überschüssigem, einfach saurem Natriumphosphat, Lösen des Niederschlages zur Hälfte in möglichst wenig Salzsäure und Digeriren der anderen Hälfte des Niederschlages mit dieser Lösung als schön violettrothe, zarte Krystallblätter.

Ein zweifach saures Salz, $(CoH_4)(PO_4)_2$, entsteht als gummiartige, durch Fällen mittelst Alkohol sich zersetzende Masse beim Erhitzen von pyrophosphorsaurem Kobaltoxydul mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 280°; daneben entsteht normales Salz.

Phosphorsaures Kobaltoxydul-Natron. Digerirt man den aus Kobaltsalz durch einfach saures Natriumphosphat fallenden Niederschlag mit überschüssigem phosphorsaurem Natron bei 80° während 15—20 Tagen, so löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit, aus der sich nach und nach blaue Krystalle eines sauren Salzes absetzen von der Zusammensetzung $\overset{H_2}{\underset{Co_3}{Na_4}}(PO_4)_4 + 8H_2O$ (74).

Phosphorsaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $\overset{NH_4}{\underset{Co}{}}PO_4 + H_2O$, bildet sich beim Digeriren eines Kobaltoxydulsalzes mit überschüssigem phosphorsaurem Ammoniak bei 80° als perlglänzende Krystalle (74); durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich auch ein solches Salz mit 12 Mol. H_2O, das sich bei weiterem mehrtägigem Digeriren mit einer sauren und conc. Lösung von Ammoniumphosphat in das saure Salz $\overset{H_2}{\underset{Co}{(NH_4)_2}}(PO_4)_2 + 4H_2O$, verwandelt; ziemlich grosse, rothe, unlösliche Krystalle.

Metaphosphorsaures Kobaltoxydul, $Co(PO_3)_2$ (77), erhält man durch Abdampfen von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit überschüssiger Phosphorsäure zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes im Platintiegel auf 316°. Schön rosenrothes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Metaphosphorsaures Kobaltoxydul-Natron, $2(NaPO_3) \cdot 6[Co(PO_3)_2]$; rosenfarben, in Wasser unlöslich.

Dimetaphosphorsaures Kobaltoxydul, $2[Co(PO_3)_2]$, entsteht beim Glühen des krystallisirten phosphorsauren Roseokobaltoxydes.

Phosphorigsaures Kobaltoxydul (78). Das einfach saure Salz, $HCo \cdot PO_3$, entsteht aus phosphorigsaurem Ammoniak und Kobaltchlorür.

Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul. Das zweifach saure Salz, $CoH_4(PO_2)_2 + 6H_2O$, entsteht durch Wechselzersetzung von unterphosphorigsaurem Baryt und schwefelsaurem Kobaltoxydul, sowie durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Kobaltoxydul und Abdunsten im Vacuum; rothe, octaëdrische, verwitternde Krystalle (79). Spec. Gew. = 1·809 bei 18·5° (80).

Unterphosphorigsaurer Kobaltoxydul-Kalk, $CoH_4(PO_2)_2 \cdot 2[CaH_4(PO_2)_2] + 2H_2O$, entsteht beim Kochen von unterphosphorigsaurem Kalk mit überschüssigem oxalsaurem Kobaltoxydul; rothe Octaeder, die schnell verwittern (ROSE).

Salpetersaures Kobaltoxydul, Kobaltnitrat, wird erhalten durch Auflösen von metallischem Kobalt, sowie von reinem hydratischem oder kohlensaurem

Kobaltoxydul in verdünnter Salpetersäure. Aus der carmoisinrothen Lösung scheiden sich beim Verdunsten oder aus conc. Lösung beim Abkühlen rothe, monokline Säulen ab (gewöhnlich verworrene Krystallmassen) von der Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ (MARIGNAC, MILLON), nach FREMY mit nur $5H_2O$; spec. Gew. 1·83. Leicht löslich in Wasser, an feuchter Luft zerfliesslich; verliert beim Erhitzen zunächst Wasser, schmilzt unter 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung salpetriger Dämpfe und Zurücklassung von Kobaltoxyd.

Für den Gehalt einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul bei 17·5° giebt B. FRANZ (55) folgende Tabelle:

Spec. Gew.	Procentgehalt	Spec. Gew.	Procentgehalt
1·0462	5	1·3190	30
1·0906	10	1·3896	35
1·1378	15	1·4662	40
1·1936	20	1·5382	bei 17·5° gesättigte Lösung.
1·2538	25		

Basische Salze. In einer ausgekochten Lösung von neutralem Kobaltnitrat erzeugt bei Luftabschluss überschüssiges Ammoniak eine blaue Fällung des basischen Salzes $Co_6\begin{cases}(NO_3)_2\\(OH)_{10}\end{cases}$ (32), das an der Luft rasch grün wird und unter Wasser der Luft ausgesetzt allmählich zerfällt in Kobaltoxydoxydulhydrat und Kobaltnitrat.

Das Salz $Co_4\begin{cases}(NO_3)_2\\(OH)_6\end{cases} + 3H_2O$ (57) entsteht durch Fällen mit unzureichender Menge von Ammoniak in der Siedehitze (s. d. Sulfat); es nimmt an der Luft gleichfalls grüne Farbe an.

Salpetersaures Kobaltoxydul-Ceroxydul, $Co(NO_3)_2 \cdot Ce(NO_3)_2 + 8H_2O$, entsteht beim Mischen der Componenten in conc. Lösung; Krystalle, die an der Luft zerfliessen, über Schwefelsäure verwittern (81).

Salpetrigsaures Kobaltoxydul, wegen Unbeständigkeit in reinem Zustande nicht bekannt.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali. Beim Versetzen einer neutralen, wässrigen Lösung von Kobaltchlorür mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali scheidet sich allmählich ein gelbes Krystallpulver ab, auch ausgebildete mikroskopische Hexaëder von wechselnder Zusammensetzung und unbeständig (ERDMANN).

Schwefelsaures Kobaltoxydul, Kobaltsulfat, findet sich natürlich in krystallinischen Krusten als Kobaltvitriol (Bieberit) und wird erhalten durch Auflösen von metallischem Kobalt, reinem oder kohlensaurem Kobaltoxydul in verdünnter Schwefelsäure. Die rothe Lösung scheidet beim Verdunsten, indess schwierig, luftbeständige, carmoisinrothe Krystalle ab von der Form des Eisenvitriols und diesem auch in der Zusammensetzung entsprechend: $CoSO_4 + 7H_2O$. Spec. Gew. 1·924. Beim Erhitzen entweicht das Krystallwasser, ohne dass das Salz schmilzt; das wasserfreie Salz behält rothe Farbe und ist auch in ziemlich starker Glühhitze beständig im Gegensatze zu dem entspr. Eisen- und Nickelsalz. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich in 24 Thln. kaltem Wasser (PERSOZ); nach v. HAUER (82) lösen 100 Thle. Wasser 23·8 Thle. wasserfreies Salz bei 11—14°. Nach TOBLER (83) lösen 100 Thle. Wasser bei

10°	20°	29°	35°	50°	60°	70°	
30·5	36·4	40	46·3	55·2	60·4	65·7	Thle. $CoSO_4$.

Aus warmer Lösung (bei 40—50°) erhält man das schwefelsaure Kobaltoxydul auch in monoklinen Krystallen von der Zusammensetzung $CoSO_4 + 6H_2O$,

also isomorph mit den analog zusammengesetzten Salzen von Nickel, Zink und Magnesia (MARIGNAC).

Ein Hydrat $CoSO_4 + 4H_2O$ wird als pfirsichblüthrothes Pulver erhalten beim allmählichen Eintragen einer conc. Lösung von Kobaltsulfat in conc. Schwefelsäure [FRÖHDE (84)]. Erhitzt man diese schwefelsaure Flüssigkeit sammt dem Niederschlag des 4fachen Hydrates auf dem Sandbade bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, so bildet sich

das Hydrat $CoSO_4 + H_2O$ (85). Bei Anwendung ungenügender Menge von Schwefelsäure und Eindampfen erhält man diese Verbindung als deutlich krystallinisches Pulver, sehr schön auch, wenn man Purpureokobaltchlorid mit wenig Wasser und conc. Schwefelsäure zersetzt bis alles Salz gelöst ist und dann auf dem Sandbade einige Zeit auf 220° erhitzt.

Krystallinisches, pfirsichblüthrothes Pulver, das in Wasser merkwürdigerweise schwerer löslich ist als das wasserfreie Sulfat und selbst in kochendem Wasser nur langsam in Lösung geht.

Basische Salze. Das neutrale Sulfat wird leicht und sehr vollständig übergeführt in das basische Salz $Co_5{SO_4 \atop (OH)_8}$ beim Erhitzen seiner conc. Lösung zum Sieden und Eintröpfeln sehr verdünnter Ammoniaklösung in die kochende Flüssigkeit unter fleissigem Umrühren. Flockiger, blauer Niederschlag, nach dem Trocknen über Kalk eine in Wasser nur spurweise lösliche, bröckliche Masse, die bei 150° nur geringe Mengen Wasser abgiebt und es völlig verliert ohne Schwefelsäureverlust bei 288—292°, wobei die blaue Farbe durch blaugrau übergeht in braunschwarz; der Rückstand hat die Zusammensetzung $5CoO \cdot SO_3$ (57).

Ein basisches Sulfat $Co_6{SO_4 \atop (OH)_{10}} + 5H_2O$ bildet sich bei 6—8stündigem Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kohlensaurem Kobaltoxydul oder Bariumcarbonat und Erhitzen des eingedampften Filtrates auf 200°; hellblaues, krystallinisches Pulver (86).

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali, $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$, bildet rothe Krystalle von der Form der schwefelsauren Ammon-Magnesia; spec. Gew. 2·154. Löst sich in Wasser etwas leichter als Kobaltvitriol.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, rothe, mit den vorigen isomorphe Krystalle; spec. Gew. 1·873.

Auch mit schwefelsaurer Magnesia, Eisenvitriol, schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Zinkoxyd bilden sich solche, sowie gemischte Doppelsalze (87):

$3CoSO_4 \cdot MgSO_4 + 28H_2O$ (aus Bieberit). — $CoSO_4 \cdot MgSO_4(K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot MgSO_4[(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot FeSO_4(K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot FeSO_4[(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot (K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot ZnSO_4[(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot MnSO_4(K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $CoSO_4 \cdot MnSO_4[(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. —

Unterschwefelsaures Kobaltoxydul, $CoS_2O_6 + 6H_2O$, bildet sich bei Wechselzersetzung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefelsaurem Baryt und Verdunsten des Filtrates. Rothe, undeutlich krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser.

Schwefligsaures Kobaltoxydul, Kobaltsulfit, $CoSO_3 + 5H_2O$. — Man leitet schweflige Säure durch Wasser, in welchem kohlensaures Kobaltoxydul suspendirt ist und erhitzt hierauf zum Kochen; beim Abkühlen scheidet sich das Salz in körnigen Krystallen ab (MUSPRATT). Beim Verdampfen der Lösung im Wasserstoffstrom erhielt es RAMMELSBERG mit 3 Mol. Krystallwasser.

Schwefligsaures Kobaltoxydul-Kali, $CoSO_3 \cdot K_2SO_3 + ?H_2O$. Blassrother, mikrokrystallinischer Niederschlag, der sich an der Luft verändert; löst sich nicht in Wasser.

Schwefligsaures Kobaltoxydul-Natron wird erst nach monatelangem Stehen krystallinisch.

Unterschwefligsaures Kobaltoxydul, Kobalthyposulfit, $CoS_2O_3 + 6H_2O$, entsteht durch Fällen von Kobaltsulfat mit unterschwefligsaurem Strontian. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bläut sich das Filtrat und hinterlässt das Salz als rothe Krystallmasse.

Selensaures Kobaltoxydul, Kobaltseleniat, $CoSeO_4$, krystallisirt je nach der Temperatur mit 5, 6 oder 7 Mol. Krystallwasser; leicht löslich in Wasser (MITSCHERLICH).

Selensaures Kobaltoxydul-Kali, $\frac{K_2}{Co}(SeO_4)_2 + 6H_2O$. Granatrothe, luftbeständige Krystalle, isomorph mit schwefelsaurem Kobaltoxydul-Kali; spec. Gew. 2·514.

Selensaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $\frac{(NH_4)_2}{Co}(SeO_4)_2 + 6H_2O$, aus selensaurem Kobalt und selensaurem Ammoniak; harte, durchsichtige, glänzend rothe Krystalle.

Selenigsaures Kobaltoxydul, Kobaltselenit, $CoSeO_3$. Das neutrale Salz ist ein in Wasser unlösliches blassrothes Pulver; das saure Salz ist leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als rother Firniss (BERZELIUS).

Kobaltoxydsalze, Kobaltisalze.

Das Kobaltoxyd zeigt nur schwach basische Eigenschaften. Seine Salze, die man durch Auflösen in kalter Säure erhält, existiren nur in den Lösungen und sind äusserst leicht zersetzlich; am beständigsten erscheint das essigsaure Salz. Die dunkelgelbbraune Lösung des Oxydes in Essigsäure giebt mit Alkalien braune Niederschläge, mit Schwefelammonium eine schwarze Fällung von Schwefelkobalt.

Dagegen sind eine Reihe beständiger Doppelverbindungen bekannt, in welchen das sechswerthige Doppelatom des Kobaltoxydes $\equiv Co - Co \equiv$ enthalten; hierher gehören fast alle jene interessanten Kobaltaminverbindungen, sowie ein Salz, über dessen Zusammensetzung lange Zeit verschiedene Ansichten herrschten, das

salpetrigsaure Kobaltoxyd-Kali, $Co_2(NO_2)_{12}K_6$. Von FISCHER (88) wurde zuerst beobachtet, dass durch Kaliumnitrit in den Lösungen von Kobaltoxydulsalzen ein gelber Niederschlag entsteht, den er als salpetrigsaures Kobaltoxydul auffasste (s. d.). Letzteres bildet sich auch in neutraler Lösung, ist indess sehr unbeständig und geht, besonders in saurer Lösung, über in das Kobaltoxydsalz resp. dessen Kalidoppelsalz; die Ueberführung des Oxyduls in Oxyd vermittelt die salpetrige Säure. Man erhält das Salz am besten aus der salzsauren oder stark mit Essigsäure versetzten Lösung eines Kobaltoxydulsalzes auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron.

Glänzend gelbes, schweres Krystallpulver, bestehend in mikroskopischen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden oder sternförmig gruppirten Blättchen. Es ist gewöhnlich krystallwasserfrei, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich in Alkohol und Aether, sowie concentrirteren Lösungen von essigsaurem oder schwefelsaurem Kali, dagegen löst es sich in chlornatrium- oder salmiakhaltigem Wasser mehr denn in reinem; beim Erhitzen mit Wasser tritt theilweise Zersetzung ein. Auch in Säuren ist es unlöslich und zersetzt sich damit beim Erwärmen. Natronlauge, sowie Barytwasser zersetzen das Salz schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat; Kalilauge wirkt merkwürdigerweise nur schwierig und bei starker Concentration ein. Das in Wasser suspendirte Salz wird von Schwefelwasserstoff nur langsam angegriffen, mit Schwefelammonium dagegen entsteht sogleich Schwefelkobalt. Trocken erhitzt hinterbleibt Kobaltoxyd.

Das salpetrigsaure Kobaltoxydkali wird benutzt zur Trennung von Kobalt

und Nickel und findet als Kobaltgelb, FISCHER'sches Salz, auch in der Oel- und Aquarellmalerei Anwendung, wo es wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelwasserstoff und den oxydirenden Einfluss der Luft an Stelle des *jeaune indien* gebraucht wird. Auch für die Porzellanmalerei ist es das beste Kobaltpräparat, weil frei von Nickel.

Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Bleioxyd-Kali (STROHMEYER); gelbgrüner, bei langsamer Abscheidung braunschwarzer Niederschlag.

Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Natron wird nur bei conc. Lösungen und nur schwierig in reinem Zustand erhalten (SADTLER.)

Kobaltaminverbindungen.

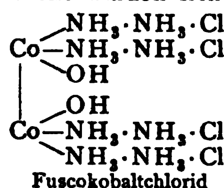
Die Kobaltoxydulsalze gehen durch Absorption von Ammoniakgas oder mit conc. wässrigem Ammoniak unter Luftabschluss über in Kobaltoxydulammoniumverbindungen, von denen nur einige wenige bekannt sind. Ein sehr merkwürdiges Verhalten nun zeigen die Oxydulsalze bei Gegenwart von Ammoniak an der Luft. Sie nehmen Sauerstoff auf und bilden Verbindungen, die aufzufassen sind als Ammoniakderivate des sechswerthigen Doppelatoms $\equiv$Co—Co$\equiv$, wie solches in den Kobaltoxydsalzen angenommen wird.

Die Farbenänderung einer ammoniakalischen Kobaltlösung beim Stehen an der Luft wurde schon ziemlich frühe beobachtet [TASSAERT (89)], auch die Ursache hierfür in der Aufnahme von Sauerstoff richtig erkannt (90). Lange Zeit glaubte man, das Kobalt fungire als Säure in den so gebildeten Verbindungen [(91, 30)], bis man sie später als Doppelsalze auffasste. Mit dem Jahre 1851 beginnen dann eine Reihe eingehender experimenteller Untersuchungen, von welchen nur die von FREMY (92) hier Erwähnung finden mögen, weil diese besonders für die noch jetzt übliche Nomenclatur maassgebend wurden. Wenn nun auch durch diese bis in die neueste Zeit fortgesetzten Arbeiten besonders über die Zusammensetzung, sowie über die Bildungsverhältnisse dieser interessanten Metallamine in vielfacher Hinsicht Aufklärung gegeben wurde, so genügen die Resultate derselben keineswegs zu einer befriedigenden Erklärung der Constitution dieser Körper, welche unter jenen dem Kobalt nahestehenden Elementen ein Analogon nur beim Chrom (s. Bd. III, pag. 19) finden; auch bei den Metallen der Platingruppe (s. diese, z. B. Bd. V, pag. 375) begegnen wir ähnlichen Verbindungen.

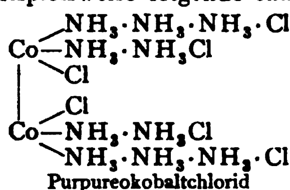
Im Allgemeinen bilden sich mehrere dieser Kobaltamine gewöhnlich nebeneinander, und ist deren Trennung bei ihrer nicht grossen Beständigkeit eine immerhin ziemlich schwierige Arbeit. Ueber die Bildungsbedingungen für die einzelnen Körper begegnet man den verschiedensten Ansichten. Allen bisherigen Annahmen entgegen entstehen als erste Produkte der Oxydation die sauerstoffreichsten Kobaltaminsalze, die Oxykobaltamine und zwar direkt aus den Kobaltoxydulammoniumverbindungen durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff (VORTMANN); man hatte übrigens schon früher bemerkt, dass bei der Oxydation an der Luft mehr Sauerstoff aufgenommen wird als zur Ueberführung von Kobaltoxydul in Kobaltoxyd nöthig ist, angezeigt durch die auftretende Chlorentwicklung beim Zusatz von Salzsäure. Dem Zerfall dieser Oxykobaltamine bei weiterer Oxydation an der Luft verdanken also alle anderen Kobaltaminverbindungen ihre Entstehung. Hinsichtlich der vorwiegenden Bildung von Salzen der einen oder der anderen Reihe kommt es weniger an auf die Temperatur während des Oxydationsprozesses, dieselbe scheint vielmehr bedingt zu sein durch den Gehalt der Flüssigkeit an Ammoniak, sowie Ammoniumsalzen. Im Allgemeinen wirkt zunehmende Ver-

dünnung ihrer Bildung entgegen. Bei hinlänglichem Luftzutritt erstreckt sich die Oxydationsdauer nur über wenige Stunden.

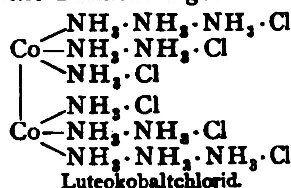
Die eigentlichen Kobaltaminbasen sind nur vereinzelt und auch dann nur in wässriger Lösung bekannt; zumeist kennt man nur Salze derselben, normale, wie auch saure und basische, auch solche mit mehreren verschiedenen Säureradicalen zugleich, sowie ferner Isomere. Einige bilden Doppelsalze mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, auch anderen Chloriden. Die in wässriger Lösung bekannten Hydroxyde reagiren und schmecken alkalisch. Die löslichen Salze zeigen rein salzigen, keinen metallischen Geschmack. In ihren normalen Salzen zeigen die Kobaltamine gleiche Sättigungscapacität mit dem zu Grunde liegenden Metalloxyd, dabei sind aber die Säureradikale gar nicht oder nur zum Theil direkt am Metall gebunden. Nach Analogie der Platinbasen versuchte BLOMSTRAND (93) ein Bild ihrer Constitution zu entwerfen. Mit Zugrundelegung dieser Versuche würden sich beispielsweise folgende rationelle Formeln ergeben:



Fuscokobaltchlorid



Purpureokobaltchlorid



Luteokobaltchlorid.

Alle Kobaltamine zeichnen sich aus durch ihre Färbungen und sind diese auch für ihre Benennung maassgebend geworden. Man unterscheidet:

I. Kobaltoamine oder Kobaltoxydulammoniakverbindungen, wie solche in Lösungen bei Luftabschluss oder aus den trocknen Oxydulsalzen durch Absorption von Ammoniak sich bilden.

II. Kobaltiamine oder Kobaltoxydammoniakverbindungen, die umfangreichste Gruppe. Je nach Anzahl der darin enthaltenen Molecüle Ammoniak unterscheidet man vier verschiedene Reihen:

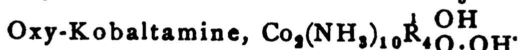
1. Hexaminreihe, $Co_2(NH_3)_6\overset{1}{R}_6$.

2. Octaminreihe, $Co_2(NH_3)_8\overset{1}{R}_6$, mit drei Unterabtheilungen:
   a) Praseokobaltsalze, normal gesättigte Verbindungen;
   b) Fuscokobaltsalze, unvollständig gesättigte, basische Salze;
   c) Croceokobaltsalze, Nitraminsalze, in welchen $\frac{1}{3}$ der Säureradikale durch NO_2 ersetzt sind.

3. Decaminreihe, $Co_2(NH_3)_{10}\overset{1}{R}_6$. Hierher gehören die zahlreichen
   a) Roseo- und
   b) Purpureokobaltsalze, welche sich in ihren empirischen Formeln nur durch ihren Wassergehalt von einander unterscheiden und die
   c) Xanthokobaltsalze, Nitramine, in welchen $\frac{1}{3}$ der Säureradicale durch NO_2 ersetzt ist.

4. Dodecaminreihe, $Co_2(NH_3)_{12}\overset{1}{R}_6$, umfasst die Luteokobaltsalze.

III. Oxy-Kobaltamine, mit 10 Mol. NH_3.


Oxy-Kobaltamine, $Co_2(NH_3)_{10}\overset{1}{R}_4{}^{OH}_{O\cdot OH}$.


Anhydro-Oxykobaltamine, $Co_2(NH_3)_{10}\overset{1}{R}_4{}^{\overset{1}{R}}_{O\cdot OH}$.

I. Kobaltoamine.

Kobaltchlorür-Ammoniak, $CoCl_2 \cdot 6NH_3$. Der blaugrüne Niederschlag, welcher durch Ammoniak in einer concentrirten Lösung von Kobaltchlorür erzeugt wird, löst sich in überschüssigem Ammoniak bei Luftabschluss mit rother Farbe. Aus dieser Lösung scheiden sich durchsichtige, hell morgenrothe, oktaëdrische Krystalle ab, die obige Zusammensetzung zeigen und in verschlossenen Gefässen längere Zeit sich unverändert halten. Beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure tritt schon Dissociation ein und beim Erhitzen, sowie mit reinem Wasser erfolgt rasch Zersetzung unter Ammoniakverlust. Dagegen lösen sich die Krystalle leicht und unzersetzt in verdünntem Ammoniak, schwer in concentrirtem; in absolutem Alkokol sind sie unlöslich.

Die Verbindung $CoCl_2 \cdot 4NH_3$, bildet sich nach H. ROSE (94) aus wasserfreiem Chlorür durch Absorption von Ammoniakgas als voluminöses, blassrothes Pulver.

$CoCl_2 \cdot 2NH_3$ soll hinterbleiben beim Erhitzen von $CoCl_2 \cdot 6NH_3$ auf 120° (ROSE).

Kobaltbromür-Ammoniak, $CoBr_2 \cdot 6NH_3$. Wasserfreies Kobaltbromür absorbirt Ammoniak und bildet ein rothes Pulver, das sich nach längerer Zeit bräunt. Beim Erhitzen sowohl als mit Wasser tritt unter Ammoniakabgabe Zersetzung ein (95).

Kobaltjodür-Ammoniak, $CoJ_2 \cdot 6NH_3$, bildet sich analog dem vorigen bei Absorption von Ammoniak durch das trockene Jodür unter starker Wärmeentwicklung und Volumvergrösserung als ein rothgelbes Pulver (96).

Auch eine Verbindung $CoJ_2 \cdot 4NH_3$, analog der entsprechenden Chlorürverbindung, kann erhalten werden. Versetzt man eine conc. Kobaltjodürlösung mit Ammoniak, so scheidet sie sich als röthliches Pulver ab, das beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder in Lösung geht und beim Erkalten kleine, rothe Krystalle liefert von der gleichen Zusammensetzung wie jene erste pulvrige Abscheidung. Diese Krystalle erleiden schon beim Trocknen an der Luft Zersetzung, rasch mit Wasser unter Abgabe von Ammoniak (96).

Salpetersaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $Co(NO_3)_2 \cdot 6NH_3 + 2H_2O$ (97). Das durch Ammoniak unter Luftabschluss aus der Lösung von salpetersaurem Kobalt gefällte, blaugrüne basische Nitrat löst sich in überschüssigem Ammoniak mit rother Farbe. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz von obiger Zusammensetzung fast momentan in rosenrothen Krystallen ab, die sich rasch bräunen. Gleich den vorigen wird es durch Wasser zersetzt unter Ammoniakabscheidung.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $CoSO_4 \cdot 6NH_3$, wird erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Sulfates mittelst Alkohol (unter geringem Ammoniakverlust) (FREMY) oder aus dem wasserfreien Sulfat bei Absorption von Ammoniak unter starker Wärmeentwicklung als blassrothes Pulver (H. ROSE).

II. Kobaltiamine.

1. Hexaminreihe.

Hexaminsalze sind nicht sehr zahlreich dargestellt; sie sind sehr unbeständig und werden charakteristischer Weise besonders durch Kalilauge fast sofort zersetzt. Die Beständigkeit der Kobaltiamine gegen Alkali scheint mit zunehmendem Ammoniakgehalt dieser Körper zu wachsen.

Hexaminkobaltcarbonat (98). Das basische Salz $Co_2(NH_3)_6 \cdot (OH)_2 \cdot (CO_3)_2 + 3H_2O$ findet sich bei der Darstellung des Octamincarbonates (s. dieses) in den am leichtesten löslichen Partien und fällt daraus auf Zusatz von Alkohol als violettrothes Oel. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird es gereinigt und beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch.

Das neutrale Salz (?) soll beim Verdunsten der wässrigen Lösung des Oeles an der Luft zurückbleiben.

Hexaminkobaltchlorid (Dichrokobaltchlorid), $Co_2(NH_3)_6Cl_6 + H_2O$. Setzt man eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorür der Luft aus, bis sich braunschwarze Flocken von Kobaltoxydhydrat abscheiden, fügt dann Salzsäure im Ueberschuss zu und lässt längere Zeit stehen, so scheidet sich Dichrokobaltchlorid in federförmigen Krystallen oder Schuppen ab, welche durch systematisches Ausziehen mit Wasser von gleichzeitig abgeschiedenen, schwer löslichen Salzen der Octamin- und Decaminreihe getrennt werden können (99).

Einfacher und sicherer als diese ältere Methode von ROSE ist die Darstellung aus Octamincarbonat (s. dieses) nach VORTMANN (98). Rohes Octamincarbonat wird in Ammoniak gelöst, etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Wird das Eindampfen mit wenig Wasser und Ammoniumcarbonat mehrmals wiederholt, so hinterbleibt schliesslich fast nur Hexamincarbonat neben Kobaltoxydhydrat. Dieses rohe Carbonat behandelt man mit verdünnter Salzsäure (1:1), erhitzt die trübe Lösung über freiem Feuer unter Umschütteln nahe zum Sieden und kühlt rasch mit Wasser; das Hexaminchlorid scheidet sich beim Abkühlen als feinkrystallinischer, grüner Niederschlag ab.

Krystallisirt aus neutralen Lösungen in durchsichtigen, grünen Krystallen, die bei grösseren Dimensionen schwarz erscheinen, aus angesäuerten Lösungen in federartig gestreiften, zackigen Tafeln, die bei nicht zu grosser Dicke rothbraune Farbe zeigen (F. ROSE). Der diesem Salz eigene Dichroïsmus erscheint am besten unter dem Mikroskop; man lässt einen Tropfen seiner Lösung auf dem Objectträger krystallisiren und sieht dann grüne neben röthlichbraunen Kryställchen. Es verliert das Wasser nur schwierig, vollständig selbst bei längerem Erhitzen auf 120° nicht. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich mit grünlichblauer Farbe, die beim Stehen bald lasurblau und dann violett wird (ROSE). Nach VORTMANN löst es sich mit blauvioletter Farbe, die bei gelindem Erwärmen in Rothviolett übergeht. Diese erwärmte Lösung enthält nun Octaminpurpureochlorid, das mittelst Salzsäure sich abscheiden lässt. Erwärmte, salzsaure Lösungen scheiden bald Decaminpurpureochlorid ab.

Quecksilberdoppelsalz; dunkelgrüner, blättrig krystallinischer Niederschlag.

Hexaminkobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_6(NO_3)_6 + 8H_2O$ (98), aus dem Rohcarbonat und Salpetersäure; dunkel kirschroth, zerfliesslich an der Luft.

Ein basisches Kobalthexaminnitrat, $Co_2(NH_3)_6(NO_3)_3(OH)_3 + 2H_2O$, fand VORTMANN (109) in der durch einen Luftstrom zersetzten Lösung von Oxykobaltaminnitrat.

Hexaminkobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_6(SO_4)_3 + 6H_2O$ (98), entsteht analog dem vorigen aus dem Rohcarbonat und Schwefelsäure. Auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich ölig ab und wird wie das Carbonat beim Verreiben mit Alkohol als rothes, krystallinisches Pulver erhalten.

Hierher gehört wohl auch das

Hexaminkobaltnitrit (ERDMANN's salpetrigsaures Triaminkobaltoxyd), $Co_2\cdot(NH_3)_6(NO_2)_6$ (100). Wird eine Lösung von Kobaltchlorür mit einer Mischung von salpetrigsaurem Kali und Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so wird die Flüssigkeit an der Luft dunkel und scheidet allmählich bräunlichgelbe, blättrige Krystalle ab, die mit kaltem Wasser gewaschen obige Zusammensetzung zeigen. Schwer löslich in kaltem Wasser, lösen sie sich leicht beim Kochen; aus der Lösung scheidet sich die Verbindung unzersetzt in glänzenden, tiefgelben Blättchen oder Nadeln ab. Bei längerem Kochen findet Zersetzung statt unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat.

2. Octaminreihe.

a) Praseokobaltamine. Die normal gesättigten Verbindungen dieser Reihe kann man vielleicht, wenn auch nicht ganz zutreffend, nach dem zuerst bekannt gewordenen Repräsentanten, dem Praseochlorid, als Praseokobaltamine bezeichnen. Zwei mit dem Praseochlorid isomere Verbindungen wurden von VORTMANN (98) aus einer mit Ammoniumcarbonat versetzten und an der Luft oxydirten ammoniakalischen Kobaltcarbonatlösung erhalten durch Zersetzung der gebildeten Carbonate mittelst Salzsäure. Diese stehen unter sich in ähnlicher Beziehung, wie die bekannten Purpureo- und Roseosalze der Decaminreihe und uiden daher analog als Octaminpurpureochlorid und Octaminroseochlorid be-

zeichnet. Das Octaminpurpureochlorid enthält seine beiden Mol. Wasser fester (atomistisch) gebunden als das Praseochlorid, kann indess in letzteres übergeführt werden und umgekehrt; auch in den Salzen gelingt diese Ueberführung. Das Octaminroseochlorid unterscheidet sich von diesen beiden durch seinen Mehrgehalt von mindestens 2 Mol. Wasser, verliert diese aber bei 110° und geht in das Octaminpurpureochlorid über, so dass also die drei normal gesättigten Chloride dieser Reihe ineinander übergeführt werden können.

Im Praseochlorid scheinen 4 elektronegative Radikale fester gebunden zu sein, wie die beiden anderen, ähnlich wie dies bei zweien im Decaminpurpureochlorid der Fall ist.

Praseokobaltchlorid, $Co_2\cdot(NH_3)_8\cdot Cl_6 + 2H_2O$ (99), wird neben anderen Kobaltaminen gebildet und ist fast immer enthalten in den Mutterlaugen oxydirter ammoniakalischer Kobaltlösungen nach dem Fällen mit Salzsäure in der Kälte; beim Sättigen dieser Mutterlaugen mit Salmiak erhält man es als grüne Abscheidung. Von beigemengtem Decaminpurpureochlorid trennt man durch Waschen mit Alkohol, Trocknen, Auflösen in conc. Schwefelsäure und vorsichtiges Ausfällen durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure. In Eiswasser gelöst und möglichst rasch mit wenig Salzsäure gefällt, erhält man das Salz in glänzenden, grünen Kryställchen von der Farbe des Schweinfurter Grüns. Sehr leicht löslich in Wasser und äusserst unbeständig. Die wässrige Lösung erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung, rasch beim Erwärmen; die grüne Lösung wird violett und roth und enthält Decaminpurpureochlorid, das durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Beim Kochen mit Wasser fällt Kobaltoxydhydrat; bei 100° getrocknet wasserfrei. Wird Praseochlorid mit mässig verdünnter Salzsäure erwärmt, so erhält man eine violette Lösung, aus der sich beim Erkalten gleichfarbige Octaëder von Octaminpurpureochlorid ausscheiden, die mittelst Schwefelsäure wieder in Praseochlorid umgewandelt werden können [VORTMANN (98)].

Ein Quecksilbersalz $Co_2(NH_3)_8Cl_6\cdot HgCl_2$ erhält man aus Praseochloridnitrat und salzsaurer Quecksilberchloridlösung, sowie aus dem Quecksilbersalz von Octaminpurpureochlorid (s. dieses) (98).

Das Quecksilbersalz $Co_2(NH_3)_8.Cl_6\cdot 2HgCl_2$ entsteht beim Eintropfen einer wässrigen Praseochloridlösung zu einer Lösung von Quecksilberchlorid; grüner, kleinkrystallinischer Niederschlag (98).

Praseokobaltchloridchromat, Chloropraseo-Kobaltchromat, $Co_2(NH_3)_8\cdot Cl_4\cdot Cr_2O_7 + H_2O$, fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zu einer Praseochloridlösung sofort als gelbgrüner, blättriger, krystallinischer Niederschlag, ebenso mit neutralem Kaliumchromat auf Zusatz von Essigsäure; auch aus Praseokobaltchloridnitrat und Kaliumbichromat wird es erhalten. Kaum löslich in kaltem Wasser, löst es sich in warmem Wasser mit brauner Farbe (98).

Praseokobaltchloridnitrat, Chloropraseo-Kobaltnitrat, $Co_2\cdot(NH_3)_8\cdot Cl_4\cdot(NO_3)_2 + 2H_2O$, fällt als grüner, glänzender, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Salpetersäure oder salpetersaurem Kali zu Praseochloridlösung; auch als Nebenprodukt fand es sich in den Mutterlaugen beim Darstellen von Octaminnitrat aus Decaminpurpureochlorid (98).

Octaminpurpureo-Kobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_8\cdot Cl_6\cdot 2H_2O$, erhält man aus Octamincarbonat durch Erwärmen mit Salzsäure, oder einfacher aus dem leicht zugänglichen Decaminpurpureochlorid durch Eindampfen mit Ammoniak und festem Ammoniumcarbonat, oder indem man direkt eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Kobaltlösung mit hinreichender Menge Ammoniumcarbonat auf einen kleinen Rest eindampft und von etwa vorhandenem Luteochlorid, das auf diese Weise unverändert bleibt, abfiltrirt. Aus der Lösung scheidet es sich allmählich als Krystallpulver ab beim Stehen.

Tief violett gefärbte, octaëdrische Krystalle; leicht löslich in Wasser. Verliert bei 120° noch kein Wasser, enthält dasselbe also fester (atomistisch) gebunden als das Praseochlorid, das bei 100° wasserfrei erhalten wird. Beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit conc. Schwefelsäure scheiden sich beim Stehen grüne Nadeln von Praseochlorid ab.

Das Salz wurde auch einmal mit 4 Mol. H_2O erhalten (VORTMANN) (98).

Platindoppelsalz; brauner, krystallinischer Niederschlag.

Das Quecksilberdoppelsalz, $Co_2(NH_3)_8Cl_6 \cdot 2H_2O \cdot 6HgCl_2$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem. Glänzende, kleine Prismen von violettrother Farbe (98).

Ein Quecksilbersalz $Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_6 \cdot 3HgCl_2 + H_2O$ erhält man beim Eindampfen der wässrigen Lösung des vorigen unter Zusatz von etwas conc. Salzsäure; grauviolette Krystallblättchen. Beim Verdampfen der Lösung bis nahe zur Trockne erhält man smaragdgrüne, glänzende Nadeln des Praseochlorid-Quecksilbersalzes, $Co_2(NH_3)_8Cl_6 \cdot HgCl_2$.

Octaminpurpureo-Kobaltchromat, $Co_2(NH_3)_8 \cdot (CrO_4)_3 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ (98), erhält man beim Fällen einer Octaminpurpureochloridlösung mit Kaliumbichromat und Umkrystallisiren des braunen Niederschlages aus schwach essigsaurer Lösung in broncebraunen Krystallblättchen. Es enthält wie das Chlorid 2 Mol. H_2O atomistisch gebunden und verliert dieselbe auch bei 120° nicht.

Ein Salz $Co_2(NH_3)_8 \cdot (CrO_4)_3 \cdot 2H_2O + 8H_2O$ erhält man mit neutralem Kaliumchromat als olivengrünen Niederschlag, nach dem Waschen mit warmem Wasser chlorfrei. Lufttrocken braungrün, beim Trocknen bei 100—128° braun. Die braune, wässrige Lösung scheidet mit Essigsäure angesäuert das erstere Salz mit 2 Mol. H_2O ab.

$Co_2(NH_3)_8 \cdot (CrO_4)_2 \cdot Cr_2O_7 \cdot 2H_2O + H_2O$ bildet sich beim Eindampfen der stark essigsauren Lösungen der beiden vorigen auf einen kleinen Rest; orangerothes, krystallinisches Pulver.

Octaminpurpureo-Kobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_8(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 2H_2O$, bildet sich beim Kochen des Carbonates mit Schwefelsäure; Alkohol fällt es in der Wärme ölig, aus der kalt gewordenen Lösung in violetten Nädelchen (98).

Ein basisches Octaminsulfat, $Co_2(NH_3)_8(SO_4)_2(OH)_2 + 3H_2O$, erhielt Vortmann (109), in rothbraunen Prismen aus den Mutterlaugen bei der Darstellung von Oxykobaltaminnitrat durch Behandeln mit Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol; von dem gleich zusammengesetzten Fuscosalz unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser und sein braunes, in Quecksilberchlorid, sowie Salzsäure unlösliches Quecksilbersalz.

Octaminroseo-Kobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_6 \cdot 2H_2O + 2H_2O$, erhält man in ähnlicher Weise wie das Octaminpurpureosalz aus dem Carbonat durch Fällen der wässrigen Lösung in der Kälte mit conc. Salzsäure.

Kleine, rothe, glänzende Kryställchen aus verdünnten Lösungen. Es verliert bei 110° 2 Mol. H_2O und geht in das Octaminpurpureochlorid über. Auch mit 4 Mol. H_2O hat einmal Vortmann (98) dieses Salz erhalten.

Das Quecksilberdoppelsalz, $Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_6 \cdot 2H_2O \cdot 6HgCl_2 + 3H_2O$, ist ein blassrother, krystallinischer Niederschlag; verliert bei 100° seine 3 Mol. Krystallwasser, enthält die beiden andern Mol. Wasser atomistisch gebunden.

Octaminroseo-Kobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_8(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 4H_2O$, aus dem Carbonat und Schwefelsäure in der Kälte beim Fällen mittelst Alkohol; hochrothe Nädelchen.

Octamin-Kobaltcarbonat. Man löst kohlensaures Kobaltoxydul in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, setzt längere Zeit dem oxydirenden Einfluss der Luft aus und dampft dann auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Wird das Eindampfen unter öfterem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak wiederholt, so erhält man ziemlich von Decaminsalzen freies Octamincarbonat (98). Auf Zusatz von Alkohol zu der auf dem Wasserbade concentrirten Lösung scheidet sich zuerst ein

saures Octaminkobaltcarbonat, $Co_2H_2(NH_3)_8 \cdot (CO_3)_4 + 2H_2O$, ab, in Form kleiner, rother Prismen. Leicht löslich in Wasser; verliert bei 100° nur 2 Mol. H_2O.

Das neutrale Carbonat, $Co_2(NH_3)_8(CO_3)_3 + 3H_2O$, erhält man aus den Mutterlaugen des vorigen bei weiterem Alkoholzusatz. Violettrothe Blättchen.

Beide Carbonate geben mit Salzsäure in der Kälte Octaminroseochlorid, beim Erwärmen ein Gemenge von Octaminpurpureochlorid mit Praseochlorid.

Octamin-Kobaltsulfatocarbonat, $Co_2(NH_3)_8 \cdot (CO_3)_2 \cdot SO_4 + 3H_2O$; kupferrothe Blättchen.

Octamin-Kobaltnitrat (98), $Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_6 + 2H_2O$, fällt aus Octamincarbonatlösung auf Zusatz von conc. Salpetersäure in der Kälte als hellrother, krystallinischer Niederschlag; die wässrige Lösung des Octaminnitrates scheidet bei langsamem Verdunsten auch grössere Krystalle ab.

Ein **wasserfreies Nitrat**, $Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_6$, scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten und dann noch mit conc. Salpetersäure versetzten Lösung des Octaminnitrates während des Erkaltens ab in kleinen, glänzenden, dunkelrothen Krystallkörnern.

b) **Fusco-Kobaltaminsalze** (FREMY) (97).

Sie sind zu betrachten als basische Salze der Praseoverbindungen und sind enthalten in den braunen Lösungen, wie solche sich bei längerem Stehen von ammoniakalischen Kobaltlösungen an der Luft bilden. Auch aus den Oxy-Kobaltaminen entstehen sie bei der Zersetzung mit Wasser. Die Fuscosalze sind alle unkrystallisirbar und werden aus den Lösungen durch Fällen mit Alkohol oder durch Einleiten von überschüssigem Ammoniak in fester Form und von brauner Farbe erhalten. Beim Kochen mit Wasser, besonders in Gegenwart von Alkali, tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat.

Fusco-Kobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 + 2H_2O$.

Fusco-Kobaltnitrat, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (OH)_2(NO_3)_4 + 2H_2O$; braune Körner.

Fusco-Kobaltsulfat, $CO_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_4)_2 + 2H_2O$; unlöslich in ammoniakalischem Wasser.

c) **Croceo-Kobaltaminsalze** (GIBBS) (101).

Die Croceosalze können aufgefasst werden als Praseoverbindungen, in welchen $\frac{2}{3}$ der Säureradikale durch Nitroxyle substituirt sind; sie sind also **Nitraminsalze** der Octaminreihe. Sie bilden sich aus schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul bei Einwirkung von Ammoniak und salpetriger Säure, resp. Ammonium- oder Kaliumnitrit und scheiden sich aus den dunklen Lösungen neben Kobaltoxydulhydrat in orangefarbenen Krystallen ab. Am einfachsten erhält man das

Croceo-Kobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot SO_4$. Man sammelt das beim Stehen an der Luft abgeschiedene Gemenge von Oxydhydrat und gelbem Sulfat auf dem Filter und krystallisirt aus heisser, verdünnter Schwefelsäure. Glänzende, gelbe Blättchen; grössere, weinrothe Krystalle aus verdünnten Lösungen. Wenig löslich in kaltem wie in heissem Wasser.

Croceo-Kobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot Cl_2$, erhält man am besten aus dem Sulfat durch Wechselzersetzung mit Chlorbarium. Weingelbe, irisirende Blättchen; etwas löslicher in Wasser als das vorige.

Platindoppelsalz, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot Cl_2 \cdot PtCl_4$; dunkel orangefarbene Prismen, die sich unzersetzt umkrystallisiren lassen.

Goldsalz, $Co_2.(NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot Cl_2 \cdot 2AuCl_3$; schwer löslicher, seideglänzender, gelber Niederschlag.

Croceo-Kobaltbromid, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot Br_2$, dem Chlorid ähnlich.

Croceo-Kobaltchromat, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot CrO_4$; schwer lösliche, gelbe Blättchen.

Croceo-Kobaltdichromat, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot Cr_2O_7$; orangefarbige Nadeln.

Croceo-Kobaltnitrat, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 \cdot (NO_3)_2$, erhält man am besten durch Zersetzung des Sulfats mit salpetersaurem Baryt; schwerlösliche, orangefarbige Nadeln. Mit Jod-Jodkaliumlösung erhält man hieraus ein

Croceo-Kobaltperjodid, $Co_2 \cdot (NH_3)_8 \cdot (NO_2)_4 J_2 \cdot J_4$.

Croceo-Kobaltphosphormolybdat, feine, gelbe, verfilzte, mikroskopische Nädelchen (102).

3. **Decaminreihe**, $Co_2(NH_3)_{10}\overset{I}{R}_6$.

Hierher gehören die umfangreichen Klassen der Roseo- und Purpureosalze. Es sind dies die beständigsten Kobaltamine und daher auch am leichtesten und sichersten zu erhalten, vielfach durch Zersetzung anderer Kobaltaminsalze bei Gegenwart von Säuren. Die Purpureosalze unterscheiden sich in ihren empirischen Formen von den Roseosalzen nur durch den Mindergehalt von Wasser, doch ist dieses Wasser in den Roseosalzen nicht in der Weise des Krystall-

wassers gebunden, sondern bildet einen integrirenden Bestandtheil derselben, was besonders dadurch bewiesen wird, dass die Roseo- und Purpureosalze ganz verschiedene Salzreihen bilden mit verschiedenen Eigenschaften, verschiedenen Reactionen, Löslichkeitsverhältnissen etc.

Im Allgemeinen entstehen die Purpureosalze unter Bedingungen, ähnlich denen, welche sich der Bildung anhydrischer Körper günstig zeigen. Sie sind in Wasser schwerer löslich als die Roseosalze, lassen sich aber nicht durch blosses Krystallisiren aus Wasser in diese überführen, wohl aber durch längeres Erwärmen der wässrigen oder schwach sauren Lösungen; auch bei längerem Stehen mit verdünnten Säuren findet dieser Uebergang statt.

a) Roseokobaltamine.

Roseosalze sind enthalten als Zersetzungsprodukte der zunächst gebildeten Oxykobaltamine in den oxydirten, ammoniakalischen Kobaltlösungen und können daraus durch Säuren in der Kälte abgeschieden werden. Sie bilden sich demgemäss auch aus Oxykobaltaminen, aus Fuscokobaltsalzen, besonders beim Kochen mit Ammoniumsalzen, manchmal auch aus Luteosalzen. Aus Purpureosalzen entstehen sie in einfacher Weise durch längeres Erwärmen derselben in schwach saurer, auch neutraler Lösung, oder am bequemsten beim Behandeln mit Alkalien (verdünntem Ammoniak, Natron, Silberoxyd und Wasser, Bariumcarbonat) und nachheriges Uebersättigen mit Säuren.

Die Roseosalze haben hellrothe bis kirschrothe Farbe, zeigen Dichroismus und krystallisiren meist leicht. Sie lösen sich unzersetzt in heissem, schwach angesäuertem Wasser, leichter als die Purpureosalze; auch ihre ammoniakalischen Lösungen sind ziemlich beständig und scheiden erst beim Kochen Kobaltoxydhydrat ab. Bei Gegenwart von starken Säuren verlieren sie Wasser und gehen in Purpureosalze über, besonders leicht die Haloïdsalze beim Erwärmen mit Haloïdsäuren. Eine charakteristische Reaction für die Roseosalze ist nach Jörgensen (102, 135) ihre Fällbarkeit durch phosphorsaures Natron als Roseopyrophosphat, wodurch sie sich von dem Purpureosalze unterscheiden; auch Ferrocyankalium und Platinchlorid in Verbindung mit Magnesiasulfat zeigen gegen Roseosalzlösungen charakteristisches Verhalten.

Die Roseosalze zeigen so weitgehende Uebereinstimmung mit den Luteosalzen, dass Jörgensen (135) sie als Luteosalze bezeichnet, welche $2OH_2$ an Stelle von $2NH_3$ enthalten.

Roseokobalthydroxyd, $Co_2(NH_3)_{10}(OH)_6$, erhält man in wässriger Lösung beim Zersetzen von Roseokobaltchlorid, auch Purpureokobaltchlorid mit Silberoxyd (104), oder von Roseoresp. Purpureosulfat mit Barythydrat (105). Die rothe, stark alkalische Flüssigkeit zieht an der Luft Kohlensäure an und zersetzt sich beim Eindampfen unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat.

Roseokobaltcarbonat ist gleichfalls nur in Lösung bekannt.

Roseokobaltbichromat, $Co_2(NH_3)_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2 + 3H_2O$, aus Roseokobaltnitrat und Kaliumbichromat; orangerothe Blättchen (101).

Roseokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_6\cdot (H_2O)_2$ (106), erhält man durch Fällen einer an der Luft oxydirten, ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mittelst Salzsäure unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung. (Mills setzt etwas Permanganat zur Oxydation zu) (107). Zweckmässiger stellt man es dar aus Chloropurpureochlorid durch Digestion mit verdünnter Salzsäure (104) oder durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in der Kälte (108), auch aus Nitratopurpureonitrat durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit conc. Salzsäure unter Abkühlung (133).

Das Roseokobaltchlorid bildet ein ziegelrothes, auch unter dem Mikroskop nur undeutlich

krystallinisches, dichroïtisches Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum noch 2 Mol. H_2O enthält, die es erst bei 100° abgiebt unter Uebergang in Purpureochlorid. Löslich in 4·8 Thln. Wasser bei 10·1° (ROSE) mit dunkelrother Farbe. Sehr unbeständig; geht schon in trocknem Zustande langsam über in Chloropurpureochlorid, rascher in der Wärme. Noch weniger Beständigkeit zeigt es in Lösungen, in welchen die Umwandlung in das Purpureosalz in der Kälte allmählich, rasch beim Erhitzen erfolgt, besonders beim Kochen mit Salzsäure.

Auch eine gelbe γ-Modification soll existiren (101, 109).

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_6(H_2O)_2 + 2AuCl_3$, aus Roseokobaltchlorid und Natriumaurichlorid; orangerothes, krystallinisches, auch in kaltem Wasser ziemlich lösliches Doppelsalz.

Platinsalze. Nach JÖRGENSEN (133) existiren drei verschiedene Platinsalze: $Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_6(H_2O)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ziegelrothes, glänzendes Krystallpulver; — $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6(H_2O)_2 \cdot 2PtCl_4 + H_2O$, rothbrauner Niederschlag von mikroskopischen Prismen; — $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6(H_2O)_2 \cdot 3PtCl_2 + 6H_2O$, glänzend rothbraune Prismen.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6(H_2O)_2 \cdot 2HgCl_2$, entsteht aus Roseokobaltchlorid in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid; glänzender, hochrother, krystallinischer Niederschlag (133). Wird das Salz mit salzsäurehaltigem Wasser unter Erwärmen gelöst, so scheidet sich beim Abkühlen ein Salz

$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 \cdot (H_2O)_2 \cdot 6HgCl_2 + 2H_2O$ in zolllangen, rosenrothen Nadeln ab, das beim Verlust des Wassers übergeht in Chloropurpureosalz (133). Ein Salz mit 12 Mol. H_2O (CARSTANJEN (110)] existirt nicht [JÖRGENSEN (103)].

Roseokobaltbromid, $Co_2(NH_3)_{10}Br_6(H_2O)_2$, (133), scheidet sich aus einer verdünnten Lösung von Roseokobaltnitrat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure langsam in diamantglänzenden, rhombischen Tafeln ab, sofort aus concentrirteren Lösungen als hochrother krystallinischer Niederschlag. Bei längerem Aufbewahren, rasch bei 100°, verliert es Wasser unter gleichzeitigem Uebergang in Bromopurpureobromid.

Platinsalze. $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2 \cdot Br_6 \cdot 2PtBr_4 + 2H_2O$ bildet sich aus Roseokobaltbromid und Platinchlorid in dunkelrothen, prismatischen Krystallen, sehr der krystallisirten Chromsäure ähnlich (133).

$Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2 \cdot Br_6 \cdot 3PtBr_4 + 4H_2O$ (133) lässt sich sonderbarer Weise nicht aus Roseokobaltbromid, dagegen leicht aus Roseochlorid und Natriumplatinbromid darstellen; prachtvoll kupferglänzender, zinnoberrother Niederschlag mikroskopischer Tafeln.

Roseokobaltjodid, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2 \cdot J_6$ (133), bildet sich aus Roseokobalthydrat oder -carbonat mit Jodwasserstoffsäure; prächtig diamantglänzende, dunkelrothe, kleine Octaëder oder sechsseitige Täfelchen; auch analog dem Bromid kann es erhalten werden. Bei 100° tritt Zersetzung ein, allmählich auch bei längerem Aufbewahren. Mit verdünnter Schwefelsäure bildet es Jodidsulfat.

Roseokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(NO_3)_6$. Man setzt eine ammoniakalische Lösung von Kobaltoxydulnitrat der Oxydation an der Luft aus, filtrirt von gleichzeitig gebildetem Luteonitrat ab und lässt das weinrothe Filtrat freiwillig verdunsten oder fällt es mit eiskalter Salpetersäure. Auch durch Wechselzersetzung des Roseosulfates mit Bariumnitrat etc. kann es erhalten werden (106, 101), zweckmässiger aus Nitratopurpureonitrat durch Auflösen in warmem Ammoniak und Fällen mit conc. Salpetersäure unter Abkühlen (101, 133).

Ziegelrothe, glänzende Tafeln; aus verdünnteren Lösungen erhält man auch lange Prismen. Das Salz verliert bei 100° alles Wasser unter Uebergang in Nitratopurpureonitrat; auch beim Aufbewahren findet dieser Uebergang ganz allmählich statt. Löslich in 20 Thln. Wasser bei 15°. Die wässrige Lösung, nicht aber die schwach salpetersaure, wird beim Kochen zersetzt unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat. Mit Schwefelsäure entsteht Nitratsulfat.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot Cl_4 \cdot 2PtCl_4 + 2H_2O$, bräunlichrother, krystallinischer Niederschlag (133).

Roseokobaltnitratsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2 \cdot (NO_3)_2(SO_4)_2$ (133), bildet sich aus Roseonitrat und Schwefelsäure, sowie aus Roseosulfat und Salpetersäure in hochrothen, diamantglänzenden, mikroskopischen Octaëdern; verliert bei 100° nichts an Gewicht.

Roseokobaltoxalat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ (106, 133), entsteht durch Fällen von Roseochlorid oder -nitrat mit oxalsaurem Ammonium. Ziegelrothes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser; aus ammoniakalischer Lösung scheidet es sich in kirschrothen Prismen ab. Durch Kochen mit überschüssiger Oxalsäure bildet sich ein saures Salz, $Co_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2C_2O_4$.

Roseokobaltorthophosphat. Ein saures Salz, $Co_2H_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(PO_4)_2 + 4H_2O$, bildet sich in einer Lösung von Roseokobaltcarbonat auf Zusatz der berechneten Menge 10proc. Phosphorsäure beim Stehen als grosskrystallinischer Niederschlag, schwer löslich in kalten Wasser. Merkwürdigerweise wird Roseokobaltchlorid oder -sulfat durch gewöhnliches phosphorsaures Natron nicht gefällt (133).

Als basisches Orthophosphat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(OH)_2(PO_4H)_2 + 2H_2O$, fasst JÖRGENSEN (133) das Salz auf, welches man erhält aus einer erwärmten, ammoniakalischen Lösung vou Nitratopurpureonitrat (die also basisches Roseonitrat enthält) nach dem Erkalten auf Zusatz von gew. phosphorsaurem Natron. Centimeterlange, glänzende, dunkelrothe Prismen, die bei 100° rasch alles Wasser verlieren, ziemlich langsam auch über Schwefelsäure. In reinem Wasser fast unlöslich, löst es sich leicht in salzsäurehaltigem.

Roseokobaltpyrophosphat. Versetzt man eine Lösung von Roseokobaltsulfat mit Natriumpyrophosphat im Ueberschuss, so erhält man sofort oder nach kurzer Zeit einen rosenrothen, in grösserem Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Krystallbrei von haarfeinen Nadeln, die nach einiger Zeit verschwinden unter Uebergang in hexagonale Krystalle von Natriumroseopyrophosphat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(NaP_2O_7)_2 + 23H_2O$. BRAUN (105), GIBBS (101) und PORUMBARU (111) haben den Natrongehalt ganz übersehen und das Salz zur Purpureoreihe gerechnet.

Normales Roseokobaltpyrophosphat, $[Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2]_2(P_2O_7)_3 + 12H_2O$ (103, 133), bildet sich analog dem vorigen bei Anwendung der äquivalenten Menge von pyrophosphorsaurem Natron. Rosenrothe, feine Nadeln, die aus kaltem, verdünntem Ammoniak in rothen, flachen, spitzen Nadeln krystallisiren.

Saures Roseokobaltpyrophosphat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(P_2O_7H)_2$ (136), erhält man aus Roseokobaltnitrat in essigsaurer Lösung mit Natriumpyrophosphat als grosskrystallinischen Niederschlag, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° fast nichts an Gewicht und geht beim Schütteln mit ganz verdünntem Natron über in das obige Natrium-Roseopyrophosphat.

Roseokobaltsulfat. Das normale Salz, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, schon von FREMY (97), GIBBS und GENTH (106), sowie BRAUN (119) dargestellt, erhält man nach JÖRGENSEN (133) am besten aus einer wässrigen Lösung von Roseokobaltcarbonat und der berechneten Menge Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Salz in schönen, grossen Krystallen ab; vollständig wird es durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt. Auch aus der wässrigen Lösung des sauren Sulfates entsteht es auf Zusatz von Alkohol.

Durchsichtige, granatrothe Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 94·6 Thln. Wasser bei 17·2° (JÖRGENSEN), in 58 Thln. Wasser bei 27° (GIBBS). Beim Kochen der neutralen wässrigen Lösung wird Luteosalz gebildet und Kobaltoxydhydrat.

Nach GIBBS und GENTH soll auch eine leicht lösliche β- und eine gelbe γ-Modifikation existiren.

Das saure Sulfat von FREMY (97), $Co_2H_4(NH_3)_{10}(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ (134), konnte von GIBBS und GENTH (106), sowie von BRAUN (119) nicht erhalten werden, bildet sich indessen nach JÖRGENSEN (133) beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat und Fällen der durch Eis gekühlten Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure als krystallinischer Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen, schlecht ausgebildeten Octaëdern.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(SO_4)_2 \cdot Cl_2 \cdot PtCl_4$ (133); glänzende, goldgelbe, sechsseitige Tafeln.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(SO_4)_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$ (133), entsteht aus Roseochlorid und Goldchlorid auf Zusatz von Schwefelsäure als orangerother, ziemlich grosskrystallinischer Niederschlag.

Roseokobaltbromidsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2Br_2(SO_4)_2$ (133), wird erhalten aus Roseobromid und Schwefelsäure (2 Mol.), auch mit Ammoniumsulfat oder durch Einwirkung von

Brom auf Roseokobaltjodidsulfat (113); grobes, aus Quadratoctaëdern bestehendes Krystallpulver, das über Schwefelsäure getrocknet bei 100° nichts mehr an Gewicht verliert.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(SO_4)_2Br_2 \cdot 2AuBr_3$, entsteht aus Roseokobaltsulfat und Goldbromid (133) in metallglänzenden, broncebraunen Nadeln mit ausgezeichnetem Dichroïsmus.

Roseokobaltjodidsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(H_2O)_2(SO_4)_2J_2$ (113), entsteht aus dem Roseosulfat mittelst Jodkalium.

Kleine, rothe, octaëdrische Krystalle, leichter löslich in ammoniakhaltigem Wasser als in reinem. Durch Digeriren mit Brom geht es über in Roseokobaltbromid (s. d.).

Roseokobaltoxalosulfat. Das saure Salz, $Co_2H_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, entsteht beim Kochen und Abdampfen von Roseosulfat mit überschüssiger Oxalsäure (106); ziegelrothe Nadeln, die mit Ammoniak ein schwer lösliches, basisches Salz liefern.

Roseokobaltsulfit, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_3 \cdot 3H_2O$, bildet sich beim Kochen von Purpureochlorid mit neutralem, schwefligsaurem Ammoniak (101) (Purpureosalz?)

Ein Doppelsalz desselben mit schwefligsaurem Kobaltoxyd ist wahrscheinlich (nach GEUTHER) das schwefligsaure Pentaminbikobaltsesquioxyd von KÜNZEL (114), demnach $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_3 \cdot Co_2(SO_3)_3 + 9H_2O$. Es bildet sich beim längeren Einleiten von schwefliger Säure in eine ammoniakalische Lösung von Purpureochlorid (KÜNZEL) oder aus frisch bereitetem Kobaltoxydhydrat mit conc. neutralem Ammoniumsulfit beim Erwärmen [GEUTHER (115)].

b) Purpureokobaltamine.

Die Purpureosalze zeichnen sich aus durch ihre Beständigkeit besonders in saurer Lösung und sind daher so ziemlich die am leichtesten zugänglichen Kobaltamine. Aus den Roseosalzen entstehen sie beim Kochen oder auch schon unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen bei längerer Berührung mit starken Säuren, auch bei Einwirkung der letzteren auf die Xanthosalze, die ja als Nitritopurpureosalze betrachtet werden können. Sie sind meist wasserfrei, schwerer löslich als die Roseosalze und von violetter bis purpurrother Farbe. Mit verdünnten Säuren bilden sie bei längerem Stehen unter Aufnahme von Wasser Roseosalze, in wässriger Lösung tritt durch Alkalien erst beim Kochen Zersetzung ein.

Nach den zahlreichen und eingehenden Untersuchungen von JÖRGENSEN sind die Purpureosalze dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen — ähnlich wie in den Platindiammoniumverbindungen — 2 Aeq. electronegativer Radicale fester (direkt an Metall) gebunden erscheinen als die vier übrigen. So entwickelt Chloropurpureosulfat mit conc. Schwefelsäure keine Salzsäure mehr bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Silbernitrat nicht gefällt, ausser beim Erwärmen. Auf dieser Eigenthümlichkeit beruht die Bildung von Salzreihen, wie die der Chloro-, Bromo-, Nitrato-, Sulfato-Purpureosalze.

Purpureokobaltchlorid, Chloro-Purpureokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$ (116, 117), wird stets gebildet, wenn eine salmiakhaltende ammoniakalische Kobaltchlorürlösung der Oxydation an der Luft ausgesetzt wird; beim Kochen mit Salzsäure im Ueberschuss fällt es dann als carminrothes Krystallpulver nieder. Aus den meisten Kobaltaminen, auch Oxykobaltaminen, kann es in Folge seiner Beständigkeit gewonnen werden durch Einwirkung von Salzsäure oder Salmiak. Am einfachsten erhält man es durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung an der Luft oder rascher, indem man diese Lösung mit Sauerstoff sättigt und einige Stunden dem Sonnenlicht aussetzt (111). Zur Beschleunigung der Oxydation wurde auch übermangansaures Kali (118), Chlorkalk (107), Indigo (119) etc. in Vorschlag gebracht.

Das Purpureochlorid bildet mit Salzsäure abgeschieden ein carmin- bis violettrothes Krystallpulver; auch grössere, rothe bis schwarz erscheinende, tetragonale

Krystalle können erhalten werden. Diese zeigen Dichroïsmus und sind isomorph mit Roseochlorid (DANA). Spec. Gew. 1·802 bei 23°; löslich in 255 Thln. Wasser bei 11·5°, in 244 Thln. bei 15·5° (ROSE), leichter in heissem Wasser, kaum löslich in salmiak- oder salzsäurehaltigem, sowie in Alkohol. Beim Kochen der neutralen, nicht aber der mit Salzsäure oder Essigsäure schwach angesäuerten wässrigen Lösung scheidet sich braunes Kobaltoxydhydrat ab, ebenso beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden. Im offenen Tiegel erhitzt, erhält man blaue Schuppen von wasserfreiem Kobaltchlorür, auch metallisches Kobalt, bei stärkerem Luftzutritt Oxyduloxyd; im Wasserstoffstrom geglüht hinterbleibt Kobaltmetall. Es wurde zur Darstellung reiner Kobaltpräparate aus den Erzen empfohlen, auch zur quantitativen Bestimmung des Kobalts; zu letzterer hat es sich jedenfalls nicht bewährt. Mit vielen Metallchloriden entstehen charakteristische Niederschläge.

Platindoppelsalz, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_6 + 2PtCl_4$; glänzende, blass röthlichbraune, mikroskopische Nadeln; dichroïtisch und in kaltem, wie in heissem Wasser nur sehr schwer löslich.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2AuCl_3$; dunkelrothe Prismen.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 6HgCl_2$; kleine, rothe Nadeln. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure wird alles Quecksilber entzogen; es hinterbleibt Purpureochlorid (JÖRGENSEN).

Chloropurpureokobaltbromid, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2Br_4$, aus neutralem Chlorosulfat, auch -Nitrat mit einer concentrirten Lösung von Bromnatrium, bequemer aus Purpureochlorid direkt mit starker Bromwasserstoffsäure; violettrothe, octaëdrische Krystalle, löslich in 214 Thln. Wasser bei 14·3° (104).

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2Br_4 + 2PtBr_4$, aus Chloropurpureonitrat und Kaliumplatinbromid; glänzend gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Quecksilbersalz, $[Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_2\cdot Br_4]_2 + 9HgBr_2$, aus Purpureochlorid oder Chloropurpureonitrat und Natriumquecksilberbromid; violettrothe Nadeln.

Chloropurpureokobaltjodid, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2J_4$, bildet sich aus Chloropurpureonitrat und Jodkalium, leichter nach Analogie des vorigen aus Purpureochlorid und starker Jodwasserstoffsäure; dunkel bräunlich violette, millimetergrosse Octaëder, leichter löslich als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Mit Jod in Jodwasserstoffsäure liefert es ein Perjodid in braunen, metallglänzenden Nadeln (104).

Quecksilbersalze. $(Co_2(NH_3)_{10}Cl_2J_4 + 4HgJ_2$; lange, dünne, gelbe bis braungelbe Nadeln. $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2J_4 + 2HgJ_2$ ist beständiger und bildet schöne, braune, glänzende, ziemlich breite Blätter.

Chloropurpureokobaltcarbonat, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_2\cdot(CO_3)_2 + 9H_2O$ (104), kann erhalten werden aus Purpureochlorid durch passendes Behandeln mit frisch gefälltem, kohlensaurem Silber und sofortiges Fällen des Filtrates mit Alkohol. Glänzende, prachtvoll violettrothe, grosse Blätter, die an der Luft rasch verwittern und das hellviolettrothe, wasserfreie Salz hinterlassen. Durch Auflösen des letzteren in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol wurde einmal ein Salz $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2(CO_3)_2 + H_2O$ erhalten als dunkel violettrother, krystallinischer Niederschlag.

Chloropurpureokobaltchromat, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_2\cdot(CrO_4)_2$, entsteht durch Fällen eines löslichen Chloropurpureosalzes in der Kälte mit neutralem Kaliumchromat; ziegelrothes bis fleischfarbenes, undeutlich krystallinisches Pulver (104).

Chloropurpureokobaltdichromat (104), $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_2\cdot(Cr_2O_7)_2$, bildet sich wie das vorige mittelst Kaliumbichromat; lange, schmale, fast goldglänzende, röthlichgelbe Blätter, leichter löslich als das Chromat.

Chloropurpureokobaltnitrat (104), $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2\cdot(NO_3)_4$, wird erhalten aus normalem Chlorosulfat mit überschüssiger Salpetersäure, leichter aus Purpureochlorid durch geeignete Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und starker Salpetersäure. Schön rothe, mikroskopische Octaëder, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und daraus umkrystallisirbar; beim längeren Erwärmen erfolgt allmählich Umwandlung in Roseosalz.

Chloropurpureokobaltoxalat (104), $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2\cdot(C_2O_4)_2$, aus Purpureochlorid und oxalsaurem Ammonium; Prismen oder besenförmige Aggregate.

Chloropurpureokobaltpyrophosphat (104), $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot P_2O_7 + xH_2O$. Beim Mengen von Chloronitrat mit wenig mehr als der gleichen Menge Natriumpyrophosphat, Zusatz von Wasser in kleinen Antheilen, bis Alles gelöst ist, schnellem Filtriren und Versetzen des Filtrates mit Alkohol in kleinen Antheilen unter Schütteln erhält man das Salz in dünnen, langen, schön violettrothen Nadeln mit 3—4 Mol. H_2O.

Das saure Salz, $Co_2H_4(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (P_2O_7)_2$, erhält man aus Chloronitrat mittelst Pyrophosphorsäure oder deren saurem Natronsalz; violettrothe, glänzende Nadeln.

Chloropurpureokobaltdiphosphorpentamolybdat (104). Ein saures Salz, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_2 \cdot (5MoO_3 \cdot 2PO_4H)$, sowie ein Ammonsalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (5MoO_3 \cdot 2PO_4NH_4)$, entsteht aus Purpureochlorid mit Molybdänsäure in überschüssiger Phosphorsäure resp. mit diphosphorpentamolybdänsaurem Ammon; rothe Niederschläge.

Chloropurpureokobaltsulfat (104). Das Salz $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (SO_4)_2 + 4H_2O$ wird erhalten durch Zerreiben von Purpureochlorid mit ca. 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und Behandeln mit Wasser von 70°. Tiefpurpurrothe Krystalle, löslich in 133·4 Thln. Wasser von 17·3°, leicht löslich in heissem Wasser; verlieren in einiger Zeit an der Luft oder rascher über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

Ein wasserfreies Salz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (SO_4)_2$, scheidet sich in purpurbraunen bis schwarzen Krystallen aus concentrirten, heissen Lösungen aus.

Ein saures Salz, $[Co_2(NH_3)_{10}Cl_2]_2 \cdot SO_4 \cdot (HSO_4)_6$, bildet sich beim Zerreiben von Purpureochlorid mit ca. 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure und Behandeln mit weniger Wasser als beim obigen, normalen Salz, in welches es durch Wasser übergeführt wird; dunkel violettrothe Prismen.

Ein Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2Cl_2 + 2AuCl_3$ (GIBBS), entsteht aus Purpureokobaltsulfat mit Goldchlorid.

Chloropurpureokobaltdithionat, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (S_2O_6)_2$ (104), aus Purpureochlorid und unterschwefelsaurem Natron; schöne, glänzende, mehrere Centimeter lange Prismen.

Chloropurpureokobalthyposulfit, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (S_2O_3)_2$ (104), aus Chloronitrat oder Purpureochlorid und unterschwefligsaurem Natron; bräunlich rothe, leicht zersetzliche Krystalle.

Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot (SiFl_6)_2$ (104); diamantglänzende, violettrothe, rhombische Blätter. Dichroïtisch.

Saures Chloropurpureokobalttartrat, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2(C_4H_5O_6)_4 + 5H_2O$ (104), entsteht aus Chloropurpureocarbonat und Weinsäure oder analog dem Carbonat aus Purpureochlorid und Silbertartrat; prachtvolle, centimeterlange, glänzende, violettrothe Nadeln, die ihr Wasser erst bei 100° verlieren. Leicht löslich in Wasser.

Purpureokobaltbromid, Bromo-Purpureokobaltbromid, $Co_2(NH_3)_{10}Br_6$ (120), bildet sich analog dem Purpureochlorid durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltbromürlösung an der Luft und Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure. Rascher erhält man es aus Purpureochlorid durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd, Uebersättigen der so erhaltenen Lösung von Roseokobalthydrat mit Bromwasserstoffsäure und Erhitzen oder auch aus Roseosulfat beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure.

Blauviolettes, dichroïtisches Krystallpulver von mikroskopischen Octaëdern; dunkelviolette, fast schwarze, grössere Octaëder erhält man beim Umkrystallisiren aus bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser. Die Auflösung bewerkstelligt man so, dass man das auf einem Filter befindliche Bromid mit dem heissen, säurehaltigen Wasser übergiesst, da durch längeres Erhitzen Uebergang in das Roseosalz stattfindet. In Wasser schwerer löslich als das Chlorid; 1 Thl. löst sich in 530 Thln. Wasser bei 16°. In Bromwasserstoffsäure, Bromalkalilösung oder Alkohol fast unlöslich. Mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, entsteht Bromopurpureochlorid, beim Schütteln mit Silberoxyd oder Silbercarbonat erhält man eine Lösung von Roseohydrat resp. -Carbonat.

Bromopurpureokobalt-Quecksilberbromid, $Co_2(NH_3)_{10}Br_6 + 6HgBr_2$. Lange, seidenglänzende, lilafarbene Nadeln.

Bromopurpureokobalt-Platinbromid, $Co_2(NH_3)_{10}Br_6 + 2PtBr_4$. Schön rothbrauner, glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Bromopurpureokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2 \cdot Cl_4$ (120), entsteht aus dem Bromopurpureokobaltbromid mittelst verdünnter Salzsäure als blauviolettes Krystallpulver von mikroskopischen Octaëdern. Das Salz ist löslicher in Wasser als das vorige; in wässriger Lösung wird es durch Salzsäure in das vorige wieder zurückverwandelt.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2 \cdot Cl_4 + 2PtCl_4$; havannabraunes oder graubraunes Krystallpulver.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2 \cdot Cl_4 + 6HgCl_2$, aus Bromonitrat und Quecksilberchlorid; violette Nadeln. Aus Bromopurpureokobaltbromid und Quecksilberchlorid in wechselnden Mengen wurden Salze erhalten, in welchen das Verhältniss von Chlor und Brom erheblich variirt.

Bromopurpureokobaltchromat, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot Br_2 \cdot (CrO_4)_2$ (120); havannabraunes Krystallpulver, fast ganz unlöslich in Wasser.

Bromopurpureokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2(NO_3)_4$ (120). Man löst Purpureobromid mit Hilfe von einigen Tropfen Schwefelsäure und giesst die Lösung in starke Salpetersäure; violettes Krystallpulver. Durch Umkrystallisiren erhält man dunkelviolette, kleine Octaëder. Schwer löslich in Wasser.

Bromopurpureokobaltoxalat, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot Br_2 \cdot (C_2O_4)_2$ (120); in Wasser fast ganz unlösliche, schöne, mehrere Millimeter lange, violette Nadeln.

Bromopurpureokobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2 \cdot (SO_4)_2$ (120), erhält man nur schwierig aus dem Purpureobromid, leichter aus Bromopurpureochlorid durch Zerreiben desselben mit überschüssiger conc. Schwefelsäure. Beim Verdünnen mit wenig Wasser erstarrt die rasch filtrirte Lösung sehr bald zu einem Magma von feinen, blauvioletten Nadeln eines sauren Salzes, das schwer rein zu erhalten ist. Beim Verdünnen mit viel Wasser und Fällen mit Alkohol erhält man das normale Salz als blauvioletten Niederschlag. Mit schwefelsäurehaltigem heissem Wasser in Lösung gebracht, erhält man beim Stehen derselben kleine, tiefviolette, fast schwarze, glänzende, octaëdrische Krystalle des wasserfreien Sulfates, manchmal und besonders bei niedriger Temperatur grössere, dunkelviolette an der Luft rasch verwitternde Krystalle eines Hydrates mit wahrscheinlich 6 Mol. H_2O.

Bromopurpureokobaltdithionat, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2 \cdot (S_2O_6)_2$ (120); schöne, glänzende violette, vier- oder sechsseitige Prismen.

Bromopurpureokobaltsiliciumfluorid, $Co_2(NH_3)_{10}Br_2 \cdot (SiFl_6)_2$ (120); prachtvoller, dunkelvioletter Niederschlag, bestehend aus stark glänzenden, rhombischen Tafeln.

Purpureokobaltjodid, $Co_2(NH_3)_{10}J_6$, kann aus Purpureochlorid mittelst Jodkalium nicht erhalten werden, bildet sich indess auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu der Lösung des Carbonates, welche aus Purpureochlorid durch Behandeln mit kohlensaurem Silber entsteht (177).

Purpureokobaltchromat. Die Existenz des neutralen Salzes von Braun ist zweifelhaft (Gibbs).

Ein basisches Chromat, $Co_2(NH_3)_{10}(CrO_4)_2(OH)_2$ (101), entsteht aus Purpureokobaltnitrat und neutralem Kaliumchromat; rother, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heissem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser in dünnen, rothen Blättchen.

Purpureokobaltbichromat, $Co_2(NH_3)_{10}(Cr_2O_7)_3 + H_2O$, wie das vorige zu erhalten mittelst Kaliumbichromat; körniger, rother Niederschlag. Krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in kleinen, rothen Blättchen mit bronzefarbigem Reflex.

Purpureokobaltnitrat, Nitrato-Purpureokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_6$. Wurde aus Purpureochlorid durch Einwirkung von Silbernitrat (Genth), aus Purpureosulfat und Barytnitrat (Gibbs), sowie bei der Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul erhalten. Am vortheilhaftesten gewinnt man es durch Lösen von Kobaltcarbonat in der gerade nöthigen Menge von verdünnter Salpetersäure, Versetzen der warmen Lösung mit etwa dem doppelten Volumen starkem Ammoniak, Erhitzen zum Sieden und allmäh-

lichen Zusatz von Jod (1 At. J für 1 At. Co). Ist alles Jod verschwunden, so filtrirt man von abgeschiedenem Luteosalz ab und erwärmt das Filtrat mit Salpetersäure, wobei Nitratopurpureonitrat sich abscheidet, Jod als Jodsäure in Lösung geht (121).

Intensiv rothes Krystallpulver mit violettem Stich. In reinem Wasser schwer, doch ohne Zersetzung löslich; 1 Thl. löst sich in 273 Thln. Wasser bei 16°. Durch Kochen mit Wasser wird es völlig zersetzt unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat. Mit heissem Wasser gehen die Nitratosalze noch leichter in die Roseosalze über als die Chloro- und Bromopurpureosalze.

Ein basisches Nitrat erhält man aus seiner Lösung mit viel Ammoniumnitrat: $Co_2(NH_3)_{10}(OH)_2 \cdot (NO_3)_4 + 6H_2O$ (GIBBS).

Ein basisches Salz $Co_2(NH_3)_{10} \cdot OH \cdot (NO_3)_5$ soll sich auf Zusatz von Ammoniumnitrat zu einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltnitratlösung bilden (114).

Nitratopurpureokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2Cl_4$ (121). Man löst Purpureokobaltnitrat mit Hilfe von einigen Tropfen Schwefelsäure mit Wasser von 30° und giesst in kalte, verdünnte Salzsäure.

Rother, fein krystallinisch-octaëdrischer Niederschlag, leichter löslich als das Nitrat. Mit Jod in Jodkalium entsteht ein metallglänzendes Perjodid. Mit Silbercarbonat geschüttelt, erhält man das Nitratocarbonat, mit Silberoxyd aber das Roseohydrat.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2Cl_4 + 2PtCl_4$, aus Nitratopurpureonitrat oder Nitratopurpureochlorid und Platinchlorid; zinnoberrothes Salz, dem durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure alles Platin entzogen werden kann.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2Cl_4 + 2HgCl_2$; scharlachroth. Ein zweites Salz konnte nicht rein erhalten werden (JÖRGENSEN); das »blassrothe Salz geht in der Mutterlauge schon in das scharlachrothe über.

Nitratopurpureokobaltbromid, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2Br_4$, wie das Nitratochlorid zu erhalten und diesem auch sonst ähnlich (121).

Nitratopurpureokobaltchromat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2(CrO_4)_2$; ockergelber bis ziegelrother, krystallinischer Niederschlag, verpufft schwach beim Erhitzen.

Nitratopurpureokobaltbichromat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2(Cr_2O_7)_2 + 2H_2O$, entsteht mittelst Kaliumbichromat; orangefarbiger Niederschlag von farnkrautähnlichen Krystallaggregaten. Geht über in Roseodichromat beim Umkrystallisiren (121).

Nitratopurpureokobaltoxalat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2(C_2O_4)_2$; schön rothe, mehrere Millim. lange Nadeln (121).

Nitratopurpureokobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2(SO_4)_2 + 2H_2O$, bildet sich beim Auflösen des Nitratochlorids in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol in schönen, rothen Nadeln. Verliert bei 100° nur Spuren, bei 135—140° alles Wasser (121).

Nitratopurpureokobaltdithionat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)(S_2O_6)_2 + 2H_2O$; schön rothe, häufig kreuzweise verwachsene, seidenglänzende Nadeln (121).

Nitratopurpureokobaltdiaminkobaltnitrit, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2 2 \cdot [Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8] = 3Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$, also polymer mit Kobalthexaminnitrit (s. pag. 604), erhält man als orangerothen, krystallinischen Niederschlag auf Zusatz einer 40° warmen Lösung des sogen. ERDMANN'schen Salzes, $Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8K_2$, zu einer kalt gehaltenen Lösung von Nitratopurpureonitrat oder -chlorid. Beim Schütteln mit conc. Salmiaklösung wird es fast vollständig in Nitratopurpureochlorid verwandelt (121).

Purpureokobaltsulfat, Sulfato-Purpureokobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2SO_4 + H_2O$, erhält man durch Fällen einer oxydirten ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat (101) oder einer ca. 2½ proc. wässrigen Lösung des sauren Sulfatosulfates (137) mit Alkohol als voluminösen, krystallinischen, violettrothen Niederschlag, bestehend aus flachen, zugespitzten, mikroskopischen Nadeln, welche Dichroïsmus zeigen. Aeusserst leicht löslich in Wasser mit tiefviolett-

rother Farbe und neutraler Reaction. Die wässrige Lösung scheidet beim Verdunsten Roseosulfat ab, das Salz lässt sich also nicht umkrystallisiren.

Saures Sulfatopurpureokobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2(SO_4H)_2 + 4H_2O$ (106, 137), erhält man durch Anrühren von Chloropurpureochlorid mit der ca. 4fachen Menge conc. Schwefelsäure und etwa 4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wodurch das zuerst gebildete Chlorosulfat unter Abgabe von Salzsäure in das saure Sulfatosulfat übergeht. Beim Stehen der eingedampften und wieder mit 2 Vol. Wasser verdünnten Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden, rectangulären, dichroïtischen Krystalltafeln ab von eigenthümlich rothvioletter Farbe; die Mutterlauge enthält Roseosulfat.

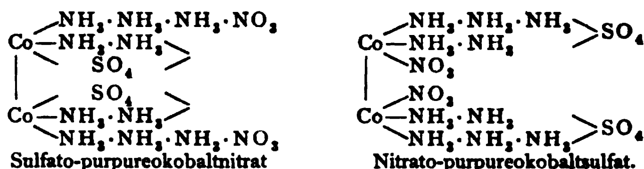
Das Salz verliert bei 100° nur 3 Mol., bei 110° alles Krystallwasser. Erwärmt man einige Zeit mit halbverdünnter Salzsäure, so geht es in Purpureochlorid über. Löslich in ca. 25 Thln. kaltem Wasser, etwa ebenso leicht in verdünntem, dagegen fast unlöslich in conc. Ammoniak. Die wässrige Lösung wird durch Natriumpyrophosphat, Ammoniumoxalat und Jodkaliumlösung nicht gefällt.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ (137), aus dem sauren Sulfat und Platinchlorid; prächtig orangerothe, goldglänzende, oft mehrere Centimeter lange, farnkrautähnliche oder grobgezahnte Aggregate oder verzerrte rhombische Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser.

Sulfatopurpureokobaltbromid, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2Br_2$ (137), aus dem sauren Sulfatosulfat und Bromwasserstoffsäure; mittelst Alkohol wird das Salz als loses, violettrothes, aus sehr dünnen, mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver abgeschieden. Aus der wässrigen Lösung wird durch Silbernitrat Bromsilber gefällt, durch Chlorbarium aber entsteht kein Niederschlag in der Kälte, sondern erst bei längerem Erhitzen.

Sulfatopurpureokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2(NO_3)_2$ (137), entsteht aus dem sauren Sulfatosulfat und Ammoniumnitrat; warzige Krystallaggregate, die in Wasser etwas schwer und mit neutraler Reaction sich lösen. Die wässrige Lösung scheidet mit Chlorbarium erst beim Erhitzen Bariumsulfat ab; verdünnte Salpetersäure fällt daraus das unveränderte Salz in kurzen, mikroskopischen Prismen.

Das Salz ist isomer mit Nitratopurpureosulfat, auch mit Roseokobaltnitratsulfat, abgesehen vom Wassergehalt, wie denn überhaupt die Sulfatosalze zahlreiche Isomerien bieten. Hinsichtlich seiner Constitution unterscheidet sich das Sulfatopurpureonitrat von dem Nitratopurpureosulfat folgendermassen (JÖRGENSEN) (137):



Sulfato-purpureokobaltnitrat Nitrato-purpureokobaltsulfat.

Basisches Purpureokobaltdithionat ist wohl das von RAMMELSBERG (122) durch Behandeln von unterschwefelsaurem Kobaltoxydul mit Ammoniak erhaltene unterschwefelsaure Kobaltamin, $Co_2(NH_3)_{10}(S_2O_6)_2(OH)_2$.

c) Xanthokobaltamine.

Die Xanthokobaltsalze sind aufzufassen als Purpureokobaltsalze, in welchen $\frac{1}{3}$ der Säureradicale durch Nitroxyl (NO_2) substituirt ist und sind also Nitramine ähnlich den Croceosalzen der Octaminreihe, oder besser gesagt Nitritopurpureosalze (JÖRGENSEN). Sie bilden sich bei Einwirkung salpetriger Säure auf ammoniakalische Kobaltoxydulsalzlösungen, sowie auf neutrale, saure oder basische Lösungen von Purpureo- resp. Roseokobaltaminen; statt salpetriger Säure können auch Nitrite zur Anwendung kommen. Die Xanthoverbindungen scheiden sich aus den dunkel rothbraunen Lösungen dunkelgelb bis braungelb krystallinisch ab. Sie sind in Wasser leichter löslich als die andern Amine dieser Reihe, aber auch leichter zersetzlich. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen, oft auch unter

dieser Temperatur, tritt Zersetzung ein unter Ammoniakentwicklung; einige Tropfen Essigsäure vermögen diesen Zerfall bei mässiger Wärme zu verhindern. Mit Mineralsäuren entstehen Purpureosalze.

Die als Flavokobaltamine bezeichneten Körper (123), in welchen analog den Croceosalzen $\frac{1}{2}$ der Säureradicale durch Nitroxyl substituirt sein sollten, wurden als Nitratosalze der Xanthoverbindungen erkannt (124).

Xanthokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4$ (106), aus Xanthosulfat mittelst Chlorbarium und Eindampfen des schwach essigsauer gemachten Filtrats. Gut ausgebildete, braungelbe, irisirende Krystalle, die sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösen. Beim Erwärmen in wässriger, besonders in neutraler Lösung findet schon unter der Siedetemperatur theilweise Zersetzung statt, völlige beim Kochen mit verdünnten Säuren; mit überschüssiger Salzsäure entsteht beim Kochen Purpureochlorid.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4 \cdot 2AuCl_3 + 2H_2O$; braungelbe, prismatische Krystalle.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4 \cdot 2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4 \cdot 4HgCl_2 + 2H_2O$. Braungelbe Nadeln.

Xanthokobaltjodid, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot J_4$, entsteht aus Xanthokobaltnitrat und Jodkalium; braungelbe Krystalle (101).

Xanthokobaltchromat, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (CrO_4)_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, schwer löslich selbst in heissem Wasser.

Xanthokobaltdichromat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2 \cdot (Cr_2O_7)_2$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

Xanthokobaltoxalat, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (C_2O_4)_2$. Körnig krystallinischer Niederschlag, in kaltem wie heissem Wasser kaum löslich (101).

Xanthokobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (SO_4)_2$, entsteht beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine ammoniakalische Kobaltsulfatlösung. Dünne, braungelbe Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heissem; beim Kochen leicht zersetzlich.* Giebt mit Jodkalium ein Jodosulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2 \cdot SO_4 \cdot J_2$, mit Jod in Jodkalium ein Perjodid.

Xanthokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (NO_3)_4$, bildet sich wie das vorige beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine ammoniakalische Lösung von Kobaltnitrat oder auch durch die Lösung eines Purpureo- oder Roseosalzes. Kleine, braungelbe, glänzende Krystalle, kaum löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser (106).

Wie das Purpureonitrat bildet auch das Xanthonitrat mit dem sogen. ERDMANN'schen Salz eine mit Kobalthexaminnitrit polymere Verbindung, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2 \cdot [Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]_2 = 3Co_2(NH_3)_6 \cdot (NO_2)_6$; tief orangefarbiger Niederschlag, der sich aus Wasser umkrystallisiren lässt (101).

Chloroxanthokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2$, früher irrthümlich für $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4Cl_2$ angesehen und als Flavokobaltchlorid (123) bezeichnet. Bildet sich aus Purpureochlorid und Kaliumnitrit in heisser Lösung, einfacher und reiner durch Vereinigung der Lösungen gleicher Moleküle Xanthochlorid und Xanthonitrat. Weinrothe, prismatische Krystalle, die sich mässig in heissem Wasser lösen.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2 \cdot (NO_3)_2Cl_2 + 2AuCl_3$; gelbe Prismen.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2 \cdot (NO_3)_2Cl_2 + PtCl_4$; gelbe Nadeln.

Bromoxanthokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2 \cdot Br_2$ (101), wird wie das vorige erhalten aus Xanthonitrat und Xanthobromid; weingelbe Krystalle.

Xanthokobaltnitrit, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_6 + 4H_2O$ (101), bildet sich aus Roseokobaltsulfat und Bariumnitrit, wahrscheinlich auch beim Kochen einer Lösung von Purpureochlorid mit salpetrigsaurem Silber neben $Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8Ag_2$ (s. pag. 626). Feine, rothe, octaëdrische Krystalle.

Ein Doppelsalz $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_6 \cdot Co_2(NO_2)_6$ entsteht aus Roseokobaltsulfat und einer Lösung von salpetrigsaurem Kobaltoxydnatron in überschüssigem Natriumnitrit; braungelbe, prismatische Krystalle.

4. Dodecaminreihe, $Co_2(NH_3)_{12} \cdot \overset{I}{R}_6$.

Sie umfasst die als Luteokobaltamine bezeichneten Verbindungen. Die Luteosalze bilden sich neben den anderen Kobaltaminen bei der Oxydation verdünnter ammoniakalischer Kobaltlösungen; Salmiak, wie überhaupt Ammoniumsalze, scheinen ihre Entstehung zu begünstigen, wenn auch nicht direkt, so doch, indem sie ihre Abscheidung bewirken und sie auf diese Weise vor weiterer Zersetzung schützen. Häufig treten sie auf als Zersetzungsprodukte der Roseo- oder Purpureosalze, auch der Fuscosalze, sowie der Oxykobaltamine.

Die Luteosalze krystallisiren leicht, zeigen gelbe bis orangerothe Farbe und sind leichter löslich in Wasser als die Roseosalze; ihre wässrigen Lösungen sind braun und haben salzigen Geschmack. In saurer Lösung sind sie beständig; die alkalischen Lösungen scheiden beim Kochen Kobaltoxydhydrat ab. In der Kälte werden sie durch Alkali und Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelammonium erzeugt schwarzes Schwefelkobalt. Die Salze mit Krystallwasser verwittern leicht an der Luft oder über Schwefelsäure und werden undurchsichtig und röthlichbraun.

Sie entsprechen vollständig den Roseosalzen der Decaminreihe, nur dass sie $2NH_3$ enthalten an Stelle der $2H_2O$ in letzteren und diese Uebereinstimmung zeigt sich nicht nur in der Zusammensetzung, sondern erstreckt sich auch auf die Löslichkeit, auf die krystallographischen Verhältnisse, auf Glanz, Bildungsweise und Metamorphosen (Jörgensen) (125). Alle löslichen Luteosalze zeigen gegen Ferricyankalium, Natriumpyrophosphat und Platinchlorid in Verbindung mit Magnesiasulfat, den charakteristischen Reagentien der Roseosalze, ganz das gleiche Verhalten wie letztere. Entsprechend den Roseohaloidsalzen verlieren auch die Luteohaloidsalze mit Silbersalzen alles Haloid als Haloidsilber und viele der Angehörigen beider Reihen werden im Gegensatze zu den Purpureosalzen durch Säuren unter vollständiger Doppelzersetzung gefällt. Wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen die Luteosalze indess gegen Ammoniak. Während die Roseosalze von Ammoniak gelöst werden unter Bildung basischer Salze, verändert Ammoniak die Luteosalze nicht; diese sind darin sogar in der Regel schwerer löslich als in reinem Wasser.

Luteokobalthydrat, $Co_2(NH_3)_{12}(OH)_6$, ist nur in Lösung bekannt, wie solche durch Zersetzung des Luteosulfates mittelst Barytwasser erhalten wird. Die Lösung ist gelb bis braungelb, reagirt stark alkalisch, absorbirt Kohlensäure aus der Luft und zersetzt sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Ammoniak (106).

Luteokobaltcarbonat, $Co_2(NH_3)_{12}(CO_3)_3 + 7H_2O$, entsteht aus Luteochlorid und Silbercarbonat. Die gelbe Lösung liefert beim Eindampfen sherryfarbige, prismatische Krystalle, oft mit saurem Salz gemengt in Folge von Kohlensäureabsorption; verwittert an der Luft (106).

Das saure Carbonat, $Co_2H_2(NH_3)_{12}(CO_3)_4 + 5H_2O$, bildet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wässrige Lösung des normalen Salzes. Sherryfarbige oder braunrothe, prismatische, luftbeständige Krystalle, schwerer löslich in Wasser als das normale Salz.

Luteokobaltchromat, $Co_2(NH_3)_{12}(CrO_4)_3 + 5H_2O$, aus Luteonitrat und neutralem Kaliumchromat; der gelbe Niederschlag scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in braunen Krystallen ab (105, 106).

Ein Chlorochromat soll beim Fällen einer verdünnten wässrigen Lösung von Luteochlorid mit chromsaurem Kali entstehen (Braun).

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(CrO_4)Cl_4 \cdot 2PtCl_4 + 5H_2O$; schwer lösliche, braungelbe Krystalle.

Luteokobaltbichromat, $Co_2(NH_3)_{12}(Cr_2O_7)_3 + xH_2O$, bildet sich beim Fällen einer conc. Luteonitratlösung mit Kaliumbichromat; orangegelbe Nadeln, mit schwankendem Wassergehalt.

Luteokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6$, wird gebildet neben Roseo- und Purpureochlorid in einer salmiakhaltigen, ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür bei der Oxydation an der Luft (107, 116), in grösserer Menge beim Erhitzen unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd (119), Kaliumpermanganat (107). Zweckmässiger ist es wohl, einen Umweg zu wählen und erst das schwer lösliche Jodosulfat darzustellen und dieses mittelst Salzsäure in das Chlorid überzuführen (KROK). Es entsteht ferner neben Purpureochlorid bei Einwirkung von Salzsäure auf Xanthokobaltnitrat und Ammoniumchlorid oder -sulfat, sowie auf Fuscokobaltchlorid. Beim Kochen von Purpureochlorid mit Ammoniak bildet es sich auch in geringer Menge; durch Digestion mit starkem Ammoniak bei 50—60° im geschlossenen Rohr soll die Ausbeute befriedigend sein [MILLS (107)]. Am leichtesten erhält man es durch wiederholtes Abdampfen des Nitrates mit conc. Salzsäure [JÖRGENSEN (136)].

Weinrothe bis rothgelbe oder schön bräunlich orangefarbige, monokline Krystalle, in trocknem Zustande an der Luft beständig, selbst bei 130°. Es löst sich in 16·81 Thln. Wasser bei 11·4° (F. ROSE), leicht in heissem Wasser und krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen; auch in conc. Salzsäure ist es nicht unerheblich löslich. Die wässrige Lösung wird durch Alkalichloride, Mineralsäuren, sowie Alkohol gefällt. Beim Kochen mit Ammoniak wird es langsam zersetzt, rascher beim Erhitzen mit Alkalien. Conc. Salzsäure dagegen verändert das Salz selbst bei 100° nicht im geschlossenen Rohr (JÖRGENSEN).

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 2AuCl_3$; gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Platinsalze bilden sich verschiedene, je nach Operation in saurer oder neutraler Lösung (136).

$Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + H_2O$, entsteht aus Luteochlorid und Platinchlorid in schwach salzsaurer Lösung; glänzende Nadeln. — $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, entsteht aus dem vorigen beim Stehen unter halbverdünnter Salzsäure; sehr kurze Prismen oder rhombische Tafeln. Mit Wasser zersetzt es sich in Luteochlorid und das vorige, sowie schliesslich das folgende Salz. — $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 3PtCl_4 + 6H_2O$. Aus einer neutralen Lösung von Luteochlorid wird durch Natriumplatinchlorid ein rothgelber, diamantglänzender Niederschlag von sehr dünnen Blättchen gefällt, wahrscheinlich $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 3PtCl_4 + 4H_2O$ (analog dem entsprechenden Chromsalz), das aber schon bei kurzem Stehen unter der Flüssigkeit sich umbildet in gelbbraune, mikroskopische, sechsseitige Prismen des Salzes $Co_2(NH_3)_{12} \cdot Cl_6 \cdot 3PtCl_4 + 6H_2O$. Auch aus den beiden vorigen Salzen bildet es sich unter Platinverlust beim Behandeln mit Wasser.

Quecksilbersalze (36). $Co_2(NH_3)_{12} \cdot Cl_6 \cdot 2HgCl_2$, aus Luteochlorid in salzsaurer Lösung und Quecksilberchlorid (2 Mol.); orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heissem, schwach salzsaurem Wasser verwandelt es sich in Luteochlorid und

$Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 6HgCl_2 + 2H_2O$, welches Salz man auch direkt aus Luteochlorid erhält bei Zusatz von 4 oder 6 Mol. Quecksilberchlorid. Aus heisser Lösung erhält man es in langen, ledergelben, diamantglänzenden, vier- oder sechsseitigen Nadeln.

Zinnsalz, $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 3SnCl_2 + 10H_2O$ (105); glänzende, gelbe Blättchen.

Luteokobaltbromid, $Co_2(NH_3)_{12} \cdot Br_6$ (136), erhält man aus dem Hydrat beim Uebersättigen mit Bromwasserstoffsäure oder aus dem Luteonitrat durch wiederholtes Fällen mit Bromwasserstoffsäure; diamantglänzende, rhombische Tafeln.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{12}Br_6 \cdot 2PtBr_4 + 2H_2O$, entsteht in einer conc. kalten Lösung von Luteobromid mit Natriumplatinbromid als ziegel- bis zinnoberrother Niederschlag, der aus viel kochendem bromwasserstoffsaurem Wasser in prachtvoll glänzenden, bis zolllangen Nadeln erhalten wird, die sehr an Chromsäure erinnern.

Luteokobaltjodid, $Co_2(NH_3)_{12}J_6$, erhält man am reinsten aus Luteohydratlösung und Jodwasserstoffsäure (136). Der dunkel orangefarbene, krystallinische Niederschlag, welcher aus der kalt gesättigten Lösung von Luteonitrat mit Jodkalium entsteht, ist nach JÖRGENSEN annähernd das Jodidnitrat, $Co_2(NH_3)_{12} \cdot J_4 \cdot (NO_3)_2$, und nicht das Jodid (97, 106).

Ein Chlorojodat entsteht nach KROCK beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Luteokobaltjodidsulfat; lange, dünne, hellgelbe Nadeln.

Luteokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{12}(NO_3)_6$ (97), ist stets in der an der Luft oxydirten ammoniakalischen Kobaltnitratlösung enthalten und bildet sich ferner beim Kochen verschiedener Oxykobaltamine mit Salpetersäure, beim Abdampfen von Luteochlorid mit Salpetersäure oder durch

Wechselzersetzung desselben mit Silbernitrat (125). Nach JÖRGENSEN (121, 136) erhält man es neben und in ungefähr gleicher Menge wie Purpureonitrat (s. d.) durch Eintragen von Jod (1 At. J für 1 At. Co) in eine kochende ammoniakalische Lösung von Kobaltcarbonat in Salpetersäure, halbstündiges Erwärmen und Behandeln des abgeschiedenen, bräunlichgelben Luteojodidsulfates mit Salpetersäure.

Prachtvoll glänzende, gelbe, quadratische Tafeln aus verdünnten wässrigen Lösungen auf Zusatz von Salpetersäure, löslich in ca. 60 Tbln. Wasser, fast unlöslich in Säuren. Mit Goldchlorid entsteht ein seidenglänzender Niederschlag von millimeterlangen Nadeln.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(NO_3)_2Cl_4 \cdot 2PtCl_4 + 2H_2O$, ledergelber, feinkrystallinischer Niederschlag, der durch Wasser nicht zersetzt wird, wie die Platinsalze von Luteochlorid.

Luteokobaltnitratsulfat, $Co_2(NH_3)_{12}(NO_3)_2(SO_4)_2$ (136); orangefarbene Krystalle.

Luteokobaltoxalat, $Co_2(NH_3)_{12}(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ (106), aus einem löslichen Luteosalz und Ammoniumoxalat; unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus einer Lösung von Oxalsäure in gelben Krystallen.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(C_2O_4)_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3 + 4H_2O$, orangegelbe Nadeln; bildet sich beim Digeriren mit Natriumaurichlorid.

Luteokobaltorthophosphat, $Co_2(NH_3)_{12}(PO_4)_2 + 8H_2O$, entsteht aus Luteochlorid und neutralem Natriumphosphat (105) in schwerlöslichen, gelben Krystallen, die von den Gefässrändern ausgehend bald die ganze Flüssigkeit erfüllen und auf dem Filter zu einer atlasglänzenden, gelben Masse austrocknen; bei 100° wasserfrei. Nach JÖRGENSEN (136) scheidet es sich aus einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Luteonitrat auf Zusatz von Phosphorsalz allmählich fast vollständig in zolllangen, goldglänzenden Nadeln ab.

Ein saures Salz, $Co_2(NH_3)_{12} \cdot (PO_4H)_3 + 4H_2O$ (136), erhält man aus Luteocarbonat und Phosphorsäure oder aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Luteochlorid mit gewöhnlichem Natriumphosphat als ledergelben, warzig-krystallinischen Niederschlag.

Luteokobaltpyrophosphat. Die verschiedenen Angaben von BRAUN (105), GIBBS (101) etc. sind sehr widersprechend und unrichtig. Nach JÖRGENSEN (136) erhält man aus Luteosalzlösungen mit wenigstens 2 Mol. Natriumpyrophosphat in der Kälte einen glänzenden, gelben, krystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag von Natrium-Luteokobaltpyrophosphat, $Co_2(NH_3)_{12}(P_2O_7Na)_2 + 23H_2O$, also analog dem Roseosalz zusammengesetzt. Beim Waschen mit warmem Wasser von 80—85° giebt es Natriumpyrophosphat ab und hinterlässt

normales Luteokobaltpyrophosphat, $Co_2(NH_3)_{12}(P_2O_7)_3 + 20H_2O$, welches man direkt erhält beim Fällen einer kalten, verdünnten Lösung von Luteonitrat mit reinem Kaliumpyrophosphat, hierbei in glänzenden, schlecht ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln.

Ein Gemenge der beiden, $Co_2(NH_3)_{12}(P_2O_7Na)_2$, $Co_2(NH_3)_{12}(P_2O_7)_3 + 89H_2O$, entsteht beim Fällen von Luteochlorid mit Natriumpyrophosphat in der Wärme bei ca. 80—85° als ledergelber, glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Saures Luteokobaltpyrophosphat, $Co_2(NH_3)_{12}(P_2O_7H)_2$ (136), bildet sich beim Vermischen der heissen, essigsäurehaltigen Lösungen von Luteonitrat und Natriumpyrophosphat, auch beim Waschen von Natriumluteopyrophosphat mit 5 proc. Essigsäure; dunkel orangegelbe, mikroskopische Prismen. Unlöslich in Wasser und unveränderlich damit auch beim Kochen. Beim Schütteln mit ganz verdünntem Natronhydrat erhält man seidenglänzende Schuppen des obigen Natriumdoppelsalzes.

Luteokobaltmetaphosphat (105) bildet kleine, braungelbe Krystalle.

Luteokobaltsulfat, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3 + 5H_2O$, bildet sich bei der Oxydation einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Lösung von Kobaltvitriol und Kobaltchlorür. Durch Behandeln des sich abscheidenden gelben, krystallinischen Gemenges mit Silbersulfat und einigen Tropfen Schwefelsäure erhält man das reine Sulfat in schönen Krystallen (106). Beim Erhitzen von trocknem Roseosulfat etwa bis zum Schmelzpunkte des Bleis, Auflösen des Rückstandes in heissem Wasser und Fällen mit Salzsäure im Ueberschuss erhält man ein ähnliches Gemenge von Luteochlorid und -sulfat, das in gleicher Weise mit schwefelsaurem Silber behandelt reines Luteosulfat liefert (106). Auch beim Kochen von Roseosulfat mit Ammoniak oder beim Verdunsten einer ammoniakalischen Roseosulfatlösung wird Luteosulfat gebildet (97). Nach JÖRGENSEN (136) erhält man es am leichtesten und in centimeterlangen, braungelben Prismen aus dem Chlorid durch Zusammenreiben

mit Silberoxyd und Wasser und Eindampfen des schwach mit Schwefelsäure übersättigten silber- und chlorfreien Filtrates zur Krystallisation.

Gelbe, rhombische, dichroïtische Krystalle, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und ohne Zersetzung löslich. Die wässrige Lösung wird durch Kochen nur schwierig zersetzt, durch Schwefelsäure nicht gefällt. Das Salz verliert über Schwefelsäure und bei 100° nur 4 Mol. H_2O.

Das Luteosulfat bildet schwerlösliche, gelbe Doppelsalze mit schwefelsaurem Lanthan, Ceroxydul und Ceroxyd: $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3 \cdot 3LaSO_4 + H_2O$; — $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3 \cdot 3CeSO_4 + H_2O$; — $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3 \cdot Ce_2(SO_4)_3 + H_2O$ (126). Auch mit Thallisulfat entsteht ein krystallinisches Doppelsalz.

Luteokobaltchloridsulfat, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2$, entsteht aus Luteochlorid durch Behandeln mit festem Silbersulfat (125), beim Zusammenkrystallisiren von Luteosulfat und -chlorid (106, 112), beim Kochen von basischem Purpureosulfat mit Salmiak (112) und bei der Zersetzung von Jodidsulfat durch Einleiten von Chlor (113).

Gut ausgebildete, rothgelbe, prismatische oder octaëdrische Krystalle; nach KROK enthalten sie 6 Mol. H_2O, die sie schon an der Luft verlieren.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$ (136), aus Luteosulfat und Goldchlorid; orangegelbe, mikroskopische Prismen, die aus schwefelsäurehaltigem, warmem Wasser umkrystallisirt werden können.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in schmalen, langen, gelben Prismen.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$ (113); kleine, gelbe Prismen.

Luteokobaltbromidsulfat, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Br_2$ (136), erhält man aus Luteokobaltbromid und Ammoniumsulfat resp. Schwefelsäure, sowie aus Luteosulfat mit Bromwasserstoffsäure resp. Bromammonium in bräunlich gelben, scharf ausgebildeten, mikroskopischen Octaëdern.

Goldsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Br_2 \cdot 2AuCl_3$, aus Luteosulfat und Goldbromid; schwarzbrauner, bronzeglänzender Niederschlag, bestehend aus Nadeln und Tafeln mit starkem Dichroïsmus.

Luteokobaltjodidsulfat, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2J_2$ (113), wird erhaltem beim Kochen einer Ammoniumsulfat enthaltenden, ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat mit Jod (1 At. auf 1 At. Co) als gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in sehr kleinen, gelben, octaëdrischen Krystallen sich ausscheidet.

Hierher gehören noch einige Doppelsalze von Luteokobaltnitrit, Luteosulfit und -dithionat.

Luteokobaltnitrit-Kobaltinitrit, $Co_2(NH_3)_{12}(NO_2)_6 \cdot Co_2(NO_2)_6 = 2Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$, also polymer mit Kobaltihexaminnitrit (s. pag. 604), entsteht beim Fällen eines Luteosalzes mit salpetrigsaurem Kobaltoxydnatron als gelber, krystallinischer Niederschlag (127) oder auch aus einem Luteosalz durch Wechselzersetzung mit dem leichter löslichen, ähnlichen Doppelsalz von Roseo-Kobaltnitrit (s. pag. 617).

Ein anderes Polymeres, $4Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$, entsteht aus Luteosalzen und dem sogen. ERDMANN'schen Salz (101).

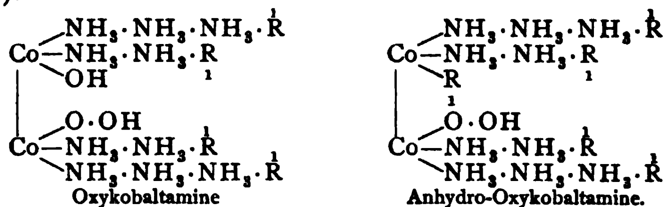
Luteokobaltsulfit-Kobaltisulfit, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_3)_3 \cdot Co_2(SO_3)_3 + 2H_2O$, ist nach GEUTHER (115) das schwefligsaure Triaminkobaltsesquioxyd, $Co_2(NH_3)_6(SO_3)_3 + H_2O$, von KÜNZEL (114). Man erhält es, indem man zu einer conc. wässrigen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösung von Purpureochlorid bei Luftabschluss gerade so viel saures schwefligsaures Ammonium zufügt, dass die Flüssigkeit weder nach Ammoniak, noch nach schwefliger Säure riecht; je nach Concentration etc. scheidet es sich in grösseren oder kleineren Krystallnadeln ab.

Ein ähnliches Doppelsalz, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_3)_3 \cdot 2Co_2(SO_3)_3 + 15H_2O$, ist nach GEUTHER (115) das schwefligsaure Diaminkobaltsesquioxyd, $Co_2(NH_3)_4(SO_3)_3 + 5H_2O$, von KÜNZEL (114), welches man in ähnlicher Weise wie das vorige mit überschüssigem Ammoniumsulfit erhält in braunen, octaëdrischen Krystallen.

Luteokobaltdithionat-Kobaltisulfit, $[Co_2(NH_3)_{12}(S_2O_6)_2(OH)_2]_2 \cdot Co_2(S_2O_6)_2(OH)_2$, ist nach GEUTHER (115) das unterschwefelsaure Tetraminkobaltsesquioxyd, $Co_2(NH_3)_8(S_2O_6)_2O$, von KÜNZEL (114), welches sich bildet in einer mit schwefliger Säure unvollständig gesättigten, stark ammoniakalischen Lösung von Purpureochlorid bei Oxydation an der Luft; krystallisirt aus heissem, schwach alkoholischen Ammoniak beim Abkühlen unter Luftabschluss in leichten, gelben, seideglänzenden Blättchen.

III. Oxy-Kobaltiamine.

Die Oxykobaltamine entstehen bei der Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltlösung an der Luft und zwar unmittelbar aus den Kobaltoxydulaminen durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff als die ersten Produkte der Oxydation. In ammoniakalischer Lösung oder in der Wärme zerfallen sie in Octaminsalze, welche weiter durch Aufnahme von Ammoniak übergehen in Decaminsowie Dodecaminsalze, und scheinen somit alle Kobaltiamine dem Zerfall dieser Oxykobaltamine ihre Entstehung zu verdanken. Mit conc. Säuren geben sie leicht zersetzliche, rothe, saure Salze, mit verdünnten Säuren gehen sie unter theilweiser Zersetzung über in grüne Salze, die man sich durch Wasseraustritt aus den Oxykobaltaminen entstanden denken kann und daher als Anhydro-Oxykobaltamine von VORTMANN bezeichnet wurden. In letzteren sind die Säurereste nicht in gleicher Weise im Molekül gebunden; je zwei befinden sich an gleichartigen Stellen, der fünfte scheint direkt mit dem Metall verbunden zu sein (VORTMANN), ähnlich also wie es JÖRGENSFN für 2 Säurereste in den Purpureosalzen annimmt. In den Oxy-, wie in den Anhydro-Oxykobaltaminen ist wohl die Gruppe —O·OH anzunehmen; 2 Mol. NH_3 sind weniger fest im Molekül gebunden, werden beim Erhitzen mehr oder minder leicht abgegeben und ist die Constitution dieser Verbindungen daher wahrscheinlich folgende (VORTMANN):



Oxykobaltamine — Anhydro-Oxykobaltamine.

Oxykobaltaminchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_4{}^{OH}_{O\cdot OH}$ (128), ist von den bisjetzt dargestellten Oxykobaltaminen am schwierigsten zu erhalten wegen seiner Unbeständigkeit in feuchtem Zustande und seiner Leichtlöslichkeit in Ammoniak. Man löst krystallinisches Kobaltchlorür in der $2\frac{1}{2}$ mal so grossen Menge Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0.912) unter gelindem Erwärmen und leitet durch die abgekühlte Lösung so lange Luft, bis das anfänglich beim Abkühlen abgeschiedene Kobaltchlorürammoniak wieder in Lösung gegangen ist, sättigt hierauf die dunkelbraune Flüssigkeit mit Salmiak und fällt mit Alkohol. Das Oxykobaltaminchlorid scheidet sich erst als Harz, auf Zusatz von mehr Alkohol und beim Reiben mit einem Glasstabe als braune, krümelige Masse ab; bei unzureichendem Alkoholzusatz krystallisirt es auch beim Stehen zuweilen in kleinen, grünlichbraunen, irisirenden Blättchen aus.

Das Salz ist sehr unbeständig und geht, wie schon FREMY (97) bemerkte, bereits an der Luft über in ein bräunlichrothes Salz unter Verlust von 1 At. Sauerstoff und unter weiterer Abgabe von 1 Mol. NH_3 in Fuscokobaltchlorid.

Oxykobaltaminjodid, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot J_4{}^{OH}_{O\cdot OH}$ (128), ist das beständigste Oxykobaltaminsalz. Man erhält es auf Zusatz einer kalt gesättigten Lösung von Jodkalium zu einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung sofort als schwer löslichen, grünen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag; es entsteht auch aus Oxykobaltaminnitrat durch Zerreiben mit Jodkaliumlösung. An der Luft unveränderlich, zersetzt es sich erst mit viel Wasser unter Sauerstoffabgabe. Verdünnte Säuren bewirken sofort Zersetzung unter Abscheidung von Jod und Sauerstoff; conc. Salpetersäure führt beim Kochen über in Luteokobaltnitrat.

Oxykobaltaminnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot(NO_3)_4{}^{OH}_{O\cdot OH}+H_2O$, erhielt zuerst FREMY (97) aus der durch Schütteln mit Luft braun gewordenen ammoniakalischen Kobaltnitratlösung in braunen

Krystallen. GIBBS (101) verbesserte die Methode, indem er Ammoniumnitrat der ammoniakalischen Kobaltlösung zusetzte. Nach VORTMANN (128) leitet man am besten einen Luftstrom durch eine mit Ammoniumnitrat versetzte Lösung von Kobaltnitrat in möglichst wenig Wasser, der man die 5 fache Menge Ammoniak (spec. Gew. 0.938) zusetzt. Das Oxykobaltaminnitrat scheidet sich auf diese Weise sofort als dunkelbraunes, klein krystallinisches Pulver ab, das bei zu langem Durchleiten von Luft unter Sauerstoffabgabe wieder zerfällt.

Dunkelbraune, nahezu schwarze, bis 0·5 Centim. lange, prismatische Krystalle oder auch kleine, grünlichbraune Kryställchen. Sehr unbeständig; verliert schon bei gew. Temperatur im trocknen Raume Wasser, sowie geringe Mengen Ammoniak und nimmt eine cantharidengrüne Farbe an. Beim Erhitzen entsteht zunächst wahrscheinlich Fuscokobaltnitrat.

Ein saures Nitrat, $Co_2H(NH_3)_{10}(NO_3)_5\overset{OH}{O\cdot OH} + 2H_2O$, erhält man durch Eintragen des normalen in conc. Salpetersäure; es zersetzt sich schon beim Trocknen an der Luft.

Oxykobaltaminsulfat, $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2\overset{OH}{O\cdot OH} + 3H_2O$, bildet sich leichter als das Nitrat und in ähnlicher Weise (128), nach FREMY (97) nur bei langsamer Oxydation von ammoniakalischer Kobaltsulfatlösung an der Luft.

Dunkelbraune, nahezu schwarze, prismatische Krystalle, etwas beständiger als das Nitrat, unlöslich in Ammoniak. Beim Erhitzen im Luftbad auf 110—120° wird es braunroth, verliert Wasser, Ammoniak sowie Sauerstoff und hinterlässt Fuscokobaltsulfat, das sich auch als erstes Zersetzungsprodukt bildet beim Durchleiten eines Luftstromes durch seine wässrige Lösung.

Ein saures Sulfat, $Co_2H_4(NH_3)_{10}(SO_4)_4\overset{OH}{O\cdot OH}$, entsteht beim Eintragen des neutralen in ein kaltes Gemenge gleicher Vol. conc. Schwefelsäure und Wasser, beim Eintragen in ein Gemenge gleicher Theile Schwefelsäure, Wasser und Alkohol auch ein Hydrat mit 4 Mol. H_2O.

Es besitzt zinnoberrothe Farbe, färbt sich aber schon bei 20° an der Luft grün und wird durch Wasser sofort zerlegt unter Sauerstoffentwicklung.

Auch einige saure Salze mit zwei verschiedenen Säureradicalen wurden dargestellt. Sie besitzen bräunlich-violette Farbe und zersetzen sich im trocknen Zustande sehr rasch unter Grünfärbung (128).

Sulfato-Oxykobaltaminchlorid, $Co_2H_4(NH_3)_{10}(SO_4)Cl_6\overset{OH}{O\cdot OH}$, entsteht durch Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in conc. Salzsäure.

Nitrato-Oxykobaltaminchlorid, $Co_2H_4(NH_3)_{10}(NO_3)_2Cl_6\overset{OH}{O\cdot OH} + 3H_2O$, aus Oxykobaltaminnitrat und conc. Salzsäure.

Sulfato-Oxykobaltaminnitrat, $Co_2H_4(NH_3)_{10}(SO_4)(NO_3)_6\overset{OH}{O\cdot OH}$, aus Oxykobaltaminsulfat und Salpetersäure.

Anhydro-Oxykobaltamine

entstehen nach VORTMANN (128) durch geeignete Behandlung mit Mineralsäuren aus den Oxykobaltaminen unter Austritt von Wasser etwa nach der Gleichung:



$$Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_4\overset{OH}{O\cdot OH} + HCl = Co_2(NH_3)_{10}Cl_4\overset{Cl}{O\cdot OH} + H_2O.$$

MAQUENNE (129), der einige dieser Salze zuerst dargestellt hat, hielt dieselben für saure Salze der Oxykobaltamine.

Anhydro-Oxykobaltaminbichromat, $2(Co_2(NH_3)_{10}O\cdot OH).5Cr_2O_7 + 8H_2O$, entsteht aus Anhydrokobaltaminchlorid in salzsaurer Lösung mit Kaliumbichromat als schwer löslicher, hellgrüner Niederschlag (128).

Anhydro-Oxykobaltaminchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_4\overset{Cl}{O\cdot OH} + H_2O$. Beim Eintragen von frisch bereitetem Oxykobaltaminchlorid in kalte conc. Salzsäure bildet sich zunächst das bräunlichrothe saure Salz, welches aber sehr bald in das grüne Anhydrosalz übergeht, während ein Theil sich unter Sauerstoffentwicklung in Purpureochlorid verwandelt. Es entsteht auch aus Oxykobaltaminnitrat oder -Sulfat, sowie aus Anhydro-Oxykobaltaminsulfat durch wiederholte Behandlung mit conc. Salzsäure.

Aus der heiss bereiteten Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet es sich in langen, grünen

Nadeln ab. Es ist in Wasser leicht löslich und wird daraus durch Alkohol oder conc. Salzsäure in kleinen, verfilzten, hellgrünen Nadeln gefällt; die wässrige Lösung zersetzt sich nach wenigen Minuten. An der Luft beständig, verliert es in der Wärme Wasser und Ammoniak. Beim Kochen der salzsauren Lösung entsteht Purpureochlorid, beim Erhitzen mit Ammoniak Purpureo- und Luteochlorid. Manchmal, anscheinend besonders bei anhaftender Salzsäure, geht die grüne Farbe des Salzes an der Luft über in Roth unter Verlust von Sauerstoff und Bildung eines Salzes $Co_2(NH_3)_{10}Cl_4{}^{Cl}_{OH}$, analog dem Erythrochromchlorid.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_4{}^{Cl}_{O\cdot OH}\cdot 2PtCl_4 + 5H_2O$; kleine, grünlich gelbe Nadeln oder prismatische Krystalle.

Quecksilbersalz, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_4{}^{Cl}_{O\cdot OH} + 3HgCl_2$; dunkelgrüner, schwerer Niederschlag.

Anhydro-Oxykobaltaminnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4{}^{NO_3}_{O\cdot OH} + H_2O$ (128), ist das am leichtesten zu erhaltende Salz dieser Reihe. Am besten trägt man Oxykobaltaminnitrat in ein Gemenge gleicher Vol. conc. Salpetersäure und Wasser ein, digerirt einige Zeit in der Kälte und erwärmt dann bis zur völligen Lösung. Beim Abkühlen erhält man das Salz als blaugrauen, feinkrystallinischen Niederschlag.

Feine, lange, lauchgrüne Nadeln, wenig löslich in reinem Wasser; die wässrige Lösung zersetzt sich schon nach einigen Minuten. In säurehaltiger Lösung kann es ohne merkliche Zersetzung anhaltend gekocht werden.

Ein Chloronitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2\cdot Cl_2{}^{Cl}_{O\cdot OH} + H_2O$, erhält man als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Salzsäure auf Oxykobaltaminnitrat; lauchgrüne, prismatische Krystalle.

Ein anderes Chloronitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4{}^{Cl}_{O\cdot OH} + H_2O$, dem vorigen ähnlich, bildet sich aus Anhydro-Oxykobaltaminchlorid und Salpetersäure.

Anhydro-Oxykobaltaminsulfat, $2(Co_2(NH_3)_{10}O\cdot OH)\cdot 5SO_4 + 8H_2O$ (128). Dieses grüne, in kaltem Wasser schwer lösliche Salz erhält man am besten durch Eintragen von feingepulvertem Oxykobaltaminnitrat in ein kaltes Gemenge gleicher Vol. Schwefelsäure und Wasser, einstündiges Digeriren in der Kälte, Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser, Erwärmen bis zur völligen Lösung und Umkrystallisiren des beim Abkühlen aus dieser Lösung sich ausscheidenden sauren Nitratosulfates, $Co_2H_2(NH_3)_{10}(SO_4)_3{}^{NO_3}_{O\cdot OH} + H_2O$, aus verdünnter Schwefelsäure; auch aus dem folgenden sauren Salze kann es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden.

Saures Anhydro-Oxykobaltaminsulfat, $2(Co_2H_2(NH_3)_{10}O\cdot OH)(SO_4)_7 + 2H_2O$, erhält man nach VORTMANN (128) durch allmähliches Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in ein Gemisch gleicher Vol. einer kalt gesättigten Permanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure (1:5), Aufkochen und Filtriren. Aus dem Filtrat scheidet es sich in flachen, bis 1 Centim. langen, prismatischen Krystallen von tief blaugrüner, nahezu schwarzer Farbe ab. Beim Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure erhält man zunächst ein Salz $2(Co_2H(NH_3)_{10}\cdot O\cdot OH)(SO_4)_6 + 3H_2O$, bei wiederholtem Umkrystallisiren obiges normale Salz.

Mit diesem sauren Sulfat ist wohl das von MAQUENNE (129) als saures Oxykobaltaminsulfat, $Co_2\cdot O_2\cdot (NH_3)_{10}(SO_4)_2\cdot H_2SO_4 + H_2O$, bezeichnete Salz identisch, welches in tiefgrünen Krystallen erhalten wurde durch Einleiten von ozonisirter Luft in eine ammoniakalische Kobaltsulfatlösung oder durch Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in ein Gemenge gleicher Vol. conc. Schwefelsäure, Wasser und Alkohol und Zusatz von Chlorwasser.

Anhang. Es sind noch einige Kobaltaminsalze bekannt, welche sich keiner der vorstehenden Reihen einordnen lassen:

Das sog. ERDMANN'sche Salz, $Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8K_2$ (100), bildet sich in einer viel Salmiak enthaltenden Lösung von Kobaltchlorür auf Zusatz von Kaliumnitrit im Ueberschuss. Zuerst scheiden sich, besonders in gelinder Wärme, glänzende, gelbe bis grüngelbe Schüppchen ab von wechselnder Zusammensetzung, später glasglänzende, braune, rhombische Prismen, die sich in Wasser mit dunkelgelber Farbe lösen.

Ein entsprechendes Ammoniumsalz, $Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8(NH_4)_2$ (100), scheidet sich in braunen Krystallen ab beim Verdunsten einer Lösung von Kobaltchlorür und neutralem Ammoniumsulfit.

Durch Wechselzersetzung mit Lösungen von Metallsalzen wurden auch eine Reihe anderer Salze von analoger Zusammensetzung dargestellt (101). Manche sind schwer löslich, wie die Salze mit Blei, Silber, Quecksilber, Thallium; die leicht löslichen können aus dem Silbersalz und den entsprechenden Metallchloriden erhalten werden.

Das sogen. schwarze Salz von F. Rose (99), Melanochlorid, und wahrscheinlich $Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot Cl_4$ (nach Vortmann), scheidet sich bei allen in der Kälte stattfindenden Fällungen oxydirter ammoniakalischen Kobaltlösungen mittelst Salzsäure zugleich mit andern Chloriden ab. Zur Darstellung säuert man die möglichst ammoniakfreie Lösung schwach mit Salzsäure an, filtrirt nach ca. einstündigem Stehen von dem abgeschiedenen, ziemlich reinen Purpureochlorid ab und tropft das Filtrat in ein gleiches Volumen durch Eis gekühlter rauchender Salzsäure.

Grauviolette, durchscheinende, mikroskopische Krystalle; sehr hygroskopisch und schwierig von constantem Gewicht zu erhalten. In Wasser nur wenig und mit nelkenbrauner Farbe löslich; in wässriger Lösung bildet sich beim Stehen allmählich, rascher beim Erwärmen Purpureochlorid. Verdünnte Säuren zersetzen das Salz beim Erwärmen mehr oder minder vollständig; von conc. Salzsäure wird es kaum angegriffen.

Platinsalz, $Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot Cl_4 + PtCl_4$ (98), die wässrige, frisch bereitete Lösung von Melanochlorid giebt mit Platinchlorid sofort einen braunschwarzen Niederschlag von obiger Zusammensetzung, vielleicht mit ½ Mol. H_2O.

Das rothbraune Platinsalz eines basischen Chlorids, $Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot (OH)_2 \cdot Cl_2 + PtCl_4$, entsteht mit Platinchlorid in einer Lösung von Melanochlorid, die so lange erwärmt wird, bis ihre nelkenbraune Farbe in Roth übergegangen ist und saure Reaction auftritt.

Quecksilbersalz (98). Die braune Lösung von Melanochlorid wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt; erst wenn sie beim Stehen oder durch Wärme roth geworden, scheidet sich beim Erkalten das Quecksilbersalz eines basischen Melanochlorids als voluminöser, aus feinen, langen, blassrothen Nadeln bestehender Niederschlag ab von der Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot (OH)_2 \cdot Cl_2, 3HgCl_2 + H_2O$.

Melanochloridchromat (98). Neutrales chromsaures Kali erzeugt in einer Lösung von Melanochlorid erst beim Ansäuern einen braunen Niederschlag.

Melanochloridbichromat, $Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot Cl_2\ Cr_2O_7 + H_2O$ (?), entsteht sofort als dunkelbrauner Niederschlag mit Kaliumbichromat.

Kobaltoxychlorid-ammoniak, $Co_2(NH_3)_2O_3Cl_2 + 5H_2O$, [Fremy (97)]. Beim Kochen einer ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung, welche mehrere Monate der Oxydation an der Luft ausgesetzt war, mit Ammoniak scheidet sich zunächst Purpureochlorid ab, bei weiterem Kochen mit Salmiak ein schwarzes, krystallinisches Salz von obiger Zusammensetzung, das sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löst, durch Salmiak wieder gefällt wird und mit Säuren, besonders in der Hitze, Chlor entwickelt.

Kobaltfarben.

Die Eigenschaft des Kobaltoxyduls, den Glasflüssen eine intensiv und schön blaue Farbe zu verleihen, ist längst bekannt. Schon seit dem 16. Jahrhundert wird das Kobalt benutzt zur Herstellung der Smalte; andere Kobaltfarben sind das Kobaltgrün, das Kobaltultramarin, das Coeruleum.

Die Smalte (Schmelzglas = *smaltum*) ist ein durch Kobaltoxydul blau gefärbtes Kaliglas, das in fein gemahlenem Zustande vielfach Anwendung fand, aber jetzt durch das Ultramarin ziemlich verdrängt ist. Ihr Vorzug besteht in ihrer Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit auch gegen Säuren.

Die Herstellung der Smalte geschieht in den sogen. Blaufarbenwerken aus den vorsichtig gerösteten Kobalterzen. Diese werden in Tiegeln oder Häfen mit Potasche und Quarzsand zusammengeschmolzen, auch in Schmelzöfen mit ge-

neigter Sohle. Das geschmolzene Glas wird mit eisernen Löffeln in Wasser eingetragen, zerstampft, gemahlen und durch Schlämmen in gröbere und feinere Sorten getheilt.

Die Zusammensetzung der Smalte ist wechselnd. Der Kobaltgehalt beträgt meist 6—7 %, schwankt indess zwischen 2—16°; der Gehalt an Kieselsäure beträgt 56—72 %, an Alkali 12—21 %, an Eisenoxydul ½—7 %. Ausserdem enthält sie Thonerde, oft auch Blei, Nickel, Kalk oder Spuren von Arsen.

Kobaltgrün, RINMANN's Grün, erhält man durch Fällen einer gemischten Lösung von Zink- und Kobalt-Sulfat mit Soda und Glühen des ausgewaschenen Niederschlages oder durch Abdampfen der gemischten Lösungen von Zink- und Kobaltnitrat zur Trockne und Glühen des Rückstandes; Zusatz von geringer Menge arseniger Säure vor dem Glühen erhöht sehr den Glanz der Farbe (WAGNER). Auch durch Glühen eines Gemenges von Zinkweiss mit Kobaltcarbonat, -phosphat, -arsenat oder Roseokobaltchlorid wird diese dauerhafte und schön grüne, doch nur wenig intensive Farbe erhalten; sie findet in der Malerei Anwendung. Das Kobaltgrün enthält 11—19 % Kobaltoxydul und 71—88 % Zinkoxyd.

Kobaltblau, Kobaltultramarin, THÉNARD's Blau, Leydener Blau, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches frisch gefällter Thonerde mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobalt. Das Eindringen der reducirenden Feuergase wird durch Einbringen von Quecksilberoxyd auf den Boden des Tiegels unschädlich zu machen gesucht. Wie die Smalte, ist es durch Ultramarin vielfach verdrängt.

Coeruleum wurde ein Kobaltblau von heller Nüance genannt mit einem Gehalt von ca. 18 % Kobaltoxydul und 50 % Zinnoxyd.

Von den k. sächsischen (den ältesten) Blaufarbenwerken kommen ferner Kobaltpräparate zum Färben in den Handel und zwar zur Herstellung licht- bis himmelblauer Nüancen, das arsensaure Kobalt (Marke AKO) und das phosphorsaure Kobalt (Marke PKO), zur Erzeugung dunkelblauer Nüancen verschieden reine Sorten von Kobaltoxyd — Marke KOH (Kobaltoxydhydrat), PO (Prot-Oxyd), RKO (Rein-Kobaltoxyd), FKO und FFKO (feines und feinstes Kobaltoxyd).

Analytisches Verhalten.

Das Kobalt bildet zwei Reihen von Salzen, Kobaltoxydulsalze und Kobaltoxydsalze, von welchen die ersteren die gewöhnlichen und bekanntesten sind. Sie entsprechen dem Kobaltoxydul, bilden sich beim Auflösen desselben oder des Metalls selbst in Säuren, sind im wasserhaltigem Zustande roth, im wasserfreien blau (s. pag. 593) und in Wasser theils leicht löslich, theils schwer löslich oder unlöslich. Die löslichen normalen Salze reagiren schwach sauer und haben zusammenziehenden Geschmack. Die unlöslichen haben pfirsichblüthrothe bis violette Farbe, wie das kohlensaure, oxalsaure oder phosphorsaure Kobaltoxydul. In der Glühhitze zersetzen sie sich unter Verlust der Säure, nur das Kobaltsulfat verträgt mässiges Glühen. Charakteristisch für die Kobaltsalze ist die Blaufärbung der Borax- oder Phosphorsalzperle in der äusseren und inneren Flamme; im Kerzenlicht erscheint die Farbe schmutzig-violett.

Schwefelwasserstoff fällt nur das neutrale essigsaure Kobalt vollständig, unvollständig bei Gegenwart freier Essigsäure. Neutrale Salze mit Mineralsäuren werden theilweise, bei freier Säure gar nicht gefällt.

Schwefelammonium fällt aus neutralen Kobaltsalzlösungen alles Metall als schwarzes, wasserhaltiges Schwefelkobalt, ganz unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, kaum löslich in Essigsäure, sehr schwer in Salzsäure.

Kali und Natron fällen blaues basisches Salz, unlöslich im Ueberschuss.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss erhält man rosenrothes Oxydulhydrat, bei Luftzutritt missfarbig grünes Oxyduloxyd.

Ammoniak verhält sich wie Kali; ein Ueberschuss löst indess zu einer röthlichen, beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme braun oder braunroth werdenden Flüssigkeit, aus welcher durch Kali das Kobalt nur zum Theil wieder abgeschieden wird. In saurer oder ammonsalzhaltiger Kobaltlösung entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag, sondern nur eine rothe Färbung.

Kohlensaure Alkalien scheiden pfirsichblüthrothes, basisches Carbonat ab; kohlensaurer Baryt fällt bei kalter Digestion nicht.

Phosphorsaure und arsensaure Alkalien geben ebenfalls pfirsichblüthrothe Niederschläge.

Oxalsäure fällt blassrothes Oxalat, ebenso neutrales Kaliumoxalat; ein Ueberschuss des letzteren löst wieder auf und aus der kochenden Lösung scheidet conc. Essigsäure alles Kobalt als oxalsaures Salz wieder ab (Classen).

Ferro-Cyankalium erzeugt grünes Kobaltferrocyanür, Ferridcyankalium braunrothes Kobaltferricyanür, beide in Salzsäure nicht löslich.

Cyankalium fällt bräunlichweisses Cyanür, leicht löslich im Ueberschuss zu Kobaltocyankalium, auch löslich in Ammoniak und Chlorammonium. Erwärmt man die Lösung in überschüssigem Cyankalium unter Zusatz einiger Tropfen Säure, so bildet sich Kobalticyankalium, welches von verdünnten Säuren nicht mehr zerlegt und gefällt wird (Unterschied von Nickel). Bei Gegenwart von nicht zu viel Nickel wird nach dem Kochen nur letzteres durch Salzsäure gefällt als Nickelcyanür. Charakteristischer ist es wohl, die Lösung alkalisch zu machen und Bromwasser zuzugeben; bei Gegenwart von Nickel entsteht tintenschwarzes Nickeloxydhydrat.

Salpetrigsaures Kali (conc. Lösung) erzeugt in einer conc. Lösung von Kobaltoxydulsalzen nach dem Ansäuern mit Essigsäure (auch Salzsäure) sofort oder nach 12—24stündigem Stehen einen gelben krystallinischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali (Unterschied von Nickel).

Zum qualitativen Nachweis sehr kleiner Mengen von Kobalt fügt man (nach Skey) zu der zu prüfenden Flüssigkeit Weinsäure oder Citronensäure, dann Ammoniak im Ueberschuss. Auf Zusatz von Ferridcyankalium entsteht nun bei irgend conc. Lösung eine tief gelbrothe, bei höchst verdünnter noch eine Rosafärbung.

Schönn empfiehlt Schwefelcyannatrium, womit in der conc. Flüssigkeit bei Kobaltgehalt eine blaue Färbung entsteht durch das gebildete Rhodankobalt.

Nach Papasogli (130) können sehr geringe Mengen Kobalt (auch neben Nickel) erkannt werden an der blutrothen Färbung, welche in alkalischen Lösungen von Kaliumkobaltcyanür durch gelbes Schwefelammonium erzeugt wird. Die Färbung verschwindet langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. Schichtet man das Schwefelammonium über die zu prüfende Flüssigkeit, so kann die Färbung noch mit $\frac{1}{2}$ Cbcm. derselben bei einem Gehalt von $\frac{1}{20}$ Mgr. beobachtet werden.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Kobalt gewöhnlich als Hydroxyd oder Oxalat abgeschieden (bei Abwesenheit von Ammonsalzen); auch Schwefelammonium dient zur Abscheidung. Gewogen wird stets als Metall nach Reduction des Hydroxydes im Wasserstoffstrom; in selteneren Fällen kann auch schwefelsaures Kobalt als Wägeform benutzt werden.

Die Abscheidung als Hydroxyd geschieht in der Hitze mittelst Kalilauge; zur Fällung als Oxalat versetzt man die concentrirte, säurefreie Lösung langsam mit Kaliumoxalat bis der anfänglich gebildete Niederschlag sich wieder ge-

löst hat, verdünnt, erhitzt zum Sieden und fügt allmählich unter Umrühren mindestens das gleiche Volumen starker (ca. 80proc.) Essigsäure zu (CLASSEN).

Auch auf electrolytischem Wege lässt sich Kobalt und zwar rasch und einfach bestimmen. Die Fällung kann vorgenommen werden in Platingefässen (zugleich negative Electrode) oder in Glasgefässen. In letzterem Falle verwendet man als negative Electrode (an der sich das Kobalt anlagert) ein cylindrisch oder conisch geformtes Platinblech, als positive Electrode eine Platindrahtspirale. Die electrolytische Abscheidung gelingt am besten in ammoniakalischer Lösung; Ammoniumsulfat begünstigt, Chlorammonium verzögert die Fällung. Auch die mit Kaliumoxalat oder Ammoniumoxalat übersättigte Lösung eignet sich hierzu; in letzterem Falle nimmt man die Electrolyse am besten in der Hitze vor (CLASSEN).

Was die quantitative Trennung anbelangt, so kommen besonders die durch Schwefelammonium abscheidbaren Metalle in Betracht.

Eisen (Thonerde) trennt man von Kobalt als essigsaures oder bernsteinsaures Salz, als Hydroxyd oder basisches Carbonat mittelst Ammoniak oder Ammoniumcarbonat unter Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salmiak. Bessere Resultate sollen (nach CLASSEN) erzielt werden durch Ueberführen beider in oxalsaure Doppelsalze mittelst Kaliumoxalat. Kobalt wird aus der Lösung derselben durch Essigsäure völlig abgeschieden (s. oben); Eisen (Thonerde) kann im Filtrat nach Verdampfen der Essigsäure mit Ammoniak gefällt werden. CL. ZIMMERMANN (131) trennt Eisen von Kobalt (und Nickel), indem er zur Lösung, welche das Eisen als Oxydsalz enthalten muss, Rhodanammonium im Ueberschuss zusetzt und hierauf tropfenweise neutrales kohlensaures Natron, bis eben die rothe Farbe des Rhodaneisens verschwunden ist. Eisen wird so als Oxydhydrat gefällt, während Kobalt (und Nickel) in Lösung bleibt.

Die Trennung von Nickel geschieht fast stets nach einer der Methoden von FISCHER (88) oder LIEBIG (132).

Erstere beruht auf der Bildung von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali (s. pag. 600). Man setzt zu der essigsauren Lösung eine gleichfalls mit Essigsäure angesäuerte concentrirte Lösung von Kaliumnitrit, lässt etwa 24 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit einer Lösung von essigsaurem Kali (1:9), worin der Niederschlag unlöslich ist, löst in Salzsäure und scheidet nun aus der salzsauren Lösung das Kobalt nach einer der oben erwähnten Methoden ab. Nickel wird im Filtrat von Kaliumkobaltnitrit durch Aetzkali abgeschieden.

Die Methode von LIEBIG beruht auf der Bildung von Kobalticyankalium (s. oben). Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschuss und leitet in der Kälte Chlor ein oder erwärmt mit Bromwasser, wobei alles Nickel als Oxydhydrat abgeschieden wird. Das Filtrat, welches das Kobalt als Kobalticyankalium enthält, wird mit Salpetersäure nahezu neutralisirt, mit möglichst neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, das weisse Kobaltcyanquecksilber nach dem Waschen und Trocknen erst an der Luft, dann im Wasserstoffstrom geglüht und als Metall gewogen.

Die Trennung von Mangan, Zink etc. siehe bei diesen Metallen.

Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Kobalts sind weniger von Bedeutung. Nach einer solchen von CL. WINKLER z. B. versetzt man eine Kobaltchlorürlösung mit fein zertheiltem, aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd und titrirt mit Permanganat; der Wirkungswerth des letzteren muss zuvor bestimmt werden mittelst einer Kobaltchlorürlösung von bekanntem Gehalt.

STOEHR.

Register für Band V.

Druckfehlerverzeichniss.

Bd. I. Seite 6 Zeile 8 v. o. statt »bei Blei« lies »beim Chrom«.

Bd. II. „ 179 „ 3 v. o. statt »Aethylketol« lies »Methylketol«.

Bd. V. „ 71 „ 12 v. u. statt »Aethyldidenurethan« lies »Aethylidenurethan«.

„ 84 „ 16 v. u. statt »Heptyloctylharnstoff« lies »Heptyloctoxylharnstoff«.

„ 106 „ 10 v. o. statt »Ditertiärbutylharnstoff« lies »Ditertiärbutylthioharnstoff«.

„ 243 „ 4 v. o. statt »Formimidoäthylätherchlorhydrat« lies »Formimidomethylätherchlorhydrat.

„ 243 „ 4 v. o. statt $HC{\lt}^{=NH}_{OCH_3}$ lies $HC{\lt}^{=NH}_{OCH_3}HCl$.

„ 244 „ 4 v. u. statt »Acthylhypochlorid« lies »Aethylhypochlorit«.

„ 248 „ 20 v. u. statt »GEREKOHT« lies »GEVEKOHT«.

„ 249 „ 15 v. o. statt »COMSTICK« lies »COMSTOCK«.

„ 249 „ 18 v. o. statt »SCKMUCK« lies »SCHUNCK«.

„ 249 „ 2 v. u. statt »DUIRBERG« lies »DUISBERG«.

„ 250 „ 23 v. o. st. »Nitroprophenylbenzoësäure« l. »Nitropropenylbenzoësäure«.

„ 261 „ 1 v. u. statt γ lies ν.

„ 265 „ 13 v. o. statt $C_6H_4{\lt}^{C:NOH}_{N}{\gt}COH$ lies $C_6H_4{\lt}^{C:NOH}_{N}{\gg}COH$

„ 265 „ 10 v. u. statt $\begin{matrix} C_6H_4 - {}_{\beta}CCOH \\ | \quad\quad \| \\ NH - {}^{\alpha}CH \end{matrix}$ lies $\begin{matrix} C_6H_4 - {}_{\beta}COH \\ | \quad\quad \| \\ NH - {}^{\alpha}CH \end{matrix}$

„ 308 „ 19 v. o. statt »BAYER« lies »BAEYER«.

„ 321 „ 22 v. o. statt »gelöts« lies »gelöst«.

„ 353 „ 18 v. o. statt »Salpetersäue« lies »Salpetersäure«.

„ 393 „ 12 v. o. statt »$NaCrO_4$« lies »Na_2CrO_4«.

„ 401 „ 12 v. o. statt »müdlichen« lies »mündlichen.

„ 407 „ 5 v. u. statt »pag. 1245« lies »pag. 1251«.

BRESLAU,
Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).





